

SÉRIE A, N° 1709

N° D'ORDRE :

2575

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri Jean MULLER

Assistant à la Faculté des Sciences de
l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR L'ABAISSEMENT DES POINTS D'EUTEXIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1937** devant la Commission d'examen.

30 AVR 1937

MM. P. PASCAL..... *Président.*

E. DARMOIS.....

P. JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

SÉRIE A, N° 1709

N° D'ORDRE :

2575

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri Jean MULLER

Assistant à la Faculté des Sciences de
l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR L'ABAISSEMENT DES POINTS D'EUTEXIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1937** devant la Commission d'examen.

30 AVR 1937

MM. P. PASCAL.. *Président.*

E. DARMOIS } *Examineurs.*
P. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LEBESGUE.	GUILLET.	LESPIEAU.
	{	A. FERNBACH.	PÉCHARD.	MARCHIS.
	{	A. LEDUC.	FREUNDLER.	VESSIOT.
	{	Émile PICARD.	AUGER.	PORTIER.
	{	Rémy PERRIER.	BLAISE.	MOLLIARD.
		Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	LAPICQUE.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	E. ESCLANGON...	† Astronomie.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
Charles FAHRY....	† Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	COMBES.....	Physiologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
L. DUNoyer.....	Optique appliquée.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	LANGUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE
ET DE MON FRÈRE

A MA MÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR EUGÈNE CORNEC

Professeur à la Faculté des Sciences
de Strasbourg.

Hommage de profonde gratitude.

ÉTUDE SUR L'ABAISSEMENT DES POINTS D'EUTEXIE

Par HENRI JEAN MULLER

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

INTRODUCTION

L'eutectique simule le corps pur. Comme le corps pur, il a une température de fusion et cette température est généralement abaissée par addition de substances solubles. Ayant trouvé, au cours de recherches antérieures, qu'il est possible de préparer simplement certains eutectiques formés de glace et d'un ou plusieurs sels et de déterminer avec précision leurs températures de fusion, nous avons entrepris l'étude systématique de l'abaissement des points de fusion des eutectiques « glace-sels » par addition de non-électrolytes et d'électrolytes. A notre connaissance, dans aucun cas, un travail analogue n'avait encore été effectué.

Les premiers résultats ont fait l'objet d'une communication à l'Académie des Sciences en commun avec Eugène Cornec⁽¹⁾. La plupart de ceux qui ont été obtenus par la suite sont résumés dans une série de notes aux *Comptes rendus* de l'Académie⁽²⁾. Nous avons utilisé également, pour notre exposé, une partie des travaux (non publiés) que nous avons faits en collaboration avec J. Noël et M. Lehné ; ils seront rappelés dans le texte.

(¹) E. CORNEC et H. MULLER, *Comptes rendus*, **194** (1932), 1735.

(²) H. MULLER, *Comptes rendus*, **195** (1932), 240 ; **196** (1933), 1109 ; **197** (1933), 241 ; **198** (1934), 1774 ; **200** (1935), 1391 et 2080.

Le présent mémoire est divisé en trois parties.

Dans la première nous ferons la description des procédés expérimentaux, nous donnerons les résultats conduisant à la règle de l'abaissement des points d'eutexie et nous montrerons l'intérêt de la méthode, comparativement à la cryoscopie ordinaire.

La seconde partie sera consacrée à quelques applications de la méthode.

L'exposé et l'interprétation de quelques anomalies fait l'objet de la troisième partie; nous étudierons aussi l'apparition de nouvelles phases solides et la détermination de la composition des eutectiques.

Pour terminer nous comparerons la méthode des eutectiques à d'autres méthodes qui ont été préconisées.

Ce travail a été effectué entièrement au laboratoire de M. Eugène Cornec, professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici à mon maître toute mon affection et ma profonde reconnaissance. C'est lui qui m'a suggéré ce travail; je dois à ses conseils éclairés, à ses encouragements et aussi à la sympathie qu'il m'a toujours portée, d'avoir pu le mener à bonne fin.

Je ne saurais oublier mes maîtres de l'enseignement primaire, spécialement M. Charles Geyer, directeur de l'Ecole Normale d'Instituteurs de Strasbourg et M. Henry Loury, directeur de l'Ecole Préparatoire de Strasbourg Neudorf. Grâce à leur sollicitude il m'a été possible, étant instituteur détaché comme surveillant sous leur direction, de terminer la Licence ès Sciences et d'effectuer la majeure partie du présent travail. J'ai le plaisir de pouvoir leur exprimer ici toute ma gratitude d'ancien élève.

Mes vifs remerciements vont au Comité de Chimie de la Caisse Nationale des Sciences qui m'a libéré de nombreux soucis matériels par l'aide qu'il a bien voulu m'accorder.

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes expérimentales.

I. — Cas du nitrate de potassium.

La température de l'eau s'abaisse quand on y dissout du nitrate de potassium. Nous avons étudié, dans un travail préliminaire, comment varie l'abaissement avec la quantité de sel ajouté.

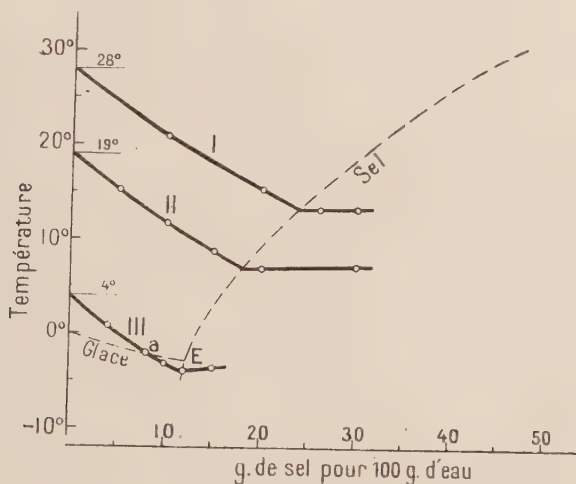


Fig. 1.

Une première série d'expériences, faite en partant de 100 g. d'eau à 28°, agitée mécaniquement et en ajoutant en une fois p g. de sel à la même température, a donné la courbe I de la figure 1.

L'abaissement croît rapidement avec p tant que la saturation n'est pas obtenue, il passe par un maximum, $14^{\circ}8$, puis diminue légèrement à partir du moment où la saturation est atteinte. La courbe de solubilité du nitrate de potassium, tracée en pointillé sur la même figure, montre que le maximum de la courbe des abaissements correspond bien à la saturation.

Dans une seconde série d'expériences, on est parti d'eau et de sel à 19° ; les résultats sont analogues (courbe II), l'abaissement maximum n'est que de $12^{\circ}2$, mais la température atteinte est bien plus basse que précédemment.

La courbe III, correspondant à des expériences où la température initiale de l'eau et du sel était de 4° , montre que l'abaissement maximum n'est plus que de 8° , mais que la température atteinte, -4° , est nettement inférieure à la température d'eutexie glace-nitrate de potassium : $-20^{\circ}84$. Les points de la courbe III situés à droite de α , point d'intersection de la courbe des abaissements et de la courbe cryoscopique, représentent donc des solutions ou des systèmes hétérogènes sursaturés par rapport à la glace.

En partant d'eau et de sel à environ 0° , on a obtenu parfois des solutions saturées de nitrate de potassium vers -6° mais, fait beaucoup plus intéressant, la glace cristallisait en général spontanément et l'on observait un très bon palier de température à $-20^{\circ}84$. On avait ainsi réalisé d'une manière extrêmement simple la préparation de l'eutectique glace-nitrate de potassium ⁽¹⁾. En opérant avec un récipient transparent, il suffisait d'interrompre l'agitation pour voir les cristaux de sel tomber au fond du récipient et les paillettes de glace monter vers la surface de la solution.

Cette simple observation est à la base de notre travail.

(1) HERING, *Thèse de l'Université de Strasbourg*, U 32 (1926), 28. indique comme température d'eutexie $-2^{\circ}90$; comme composition $H^2O : 100, NO^3K : 12,2$.

Appareil et détermination de la température d'eutexie.

— Les courbes des abaissements (I, II, III et analogues) n'ont qu'une valeur relative: elles dépendent du dispositif expérimental adopté. Pour que les abaissements observés se rapprochent des abaissements théoriques, il est nécessaire d'employer un récipient thermiquement bien isolé et de faible capacité calorifique.

Au contraire, la température d'eutexie est pratiquement indépendante de l'appareil employé; seule la durée du palier de température varie; elle est d'autant plus courte que le récipient est moins bien isolé. Cependant il est encore possible, dans le cas du nitrate de potassium, de déterminer la température d'eutexie en ajoutant le sel en excès à de l'eau refroidie à 0° et contenue dans un simple gobelet.

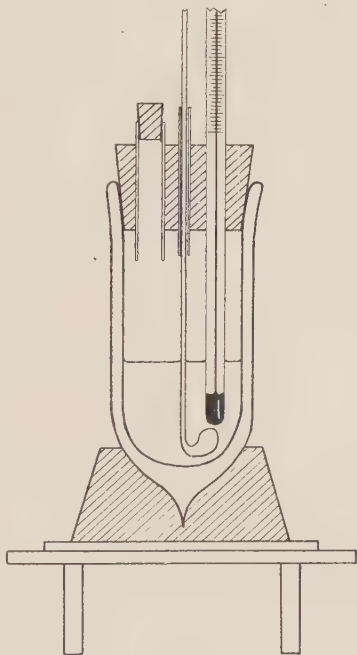


Fig. 2

L'appareil représenté figure 2 est celui qui a servi pour déterminer les courbes des abaissements données plus haut et aussi pour faire la plus grande partie de notre travail.

Le bouchon du vase de Dewar (vase argenté pour la détermination des courbes de la figure 1, vase non argenté pour le travail avec l'eutectique glace — nitrate de potassium) occupe une position invariable; il supporte le thermomètre de précision (Beckmann ou Roberteau divisés en centièmes

de degré), il est traversé par un large tube servant à l'introduction du sel et par un agitateur en verre tournant à vitesse constante (environ 800 tours par minute) ⁽¹⁾.

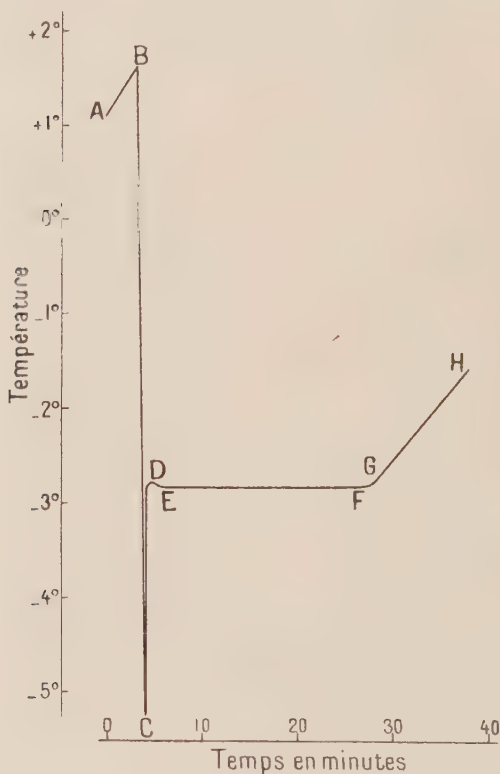


Fig. 3.

Pour déterminer la température d'eutexie on verse 100 g. d'eau refroidie vers 0° dans le vase de Dewar que l'on fixe à son bouchon, on place les supports sous le vase et l'on met

⁽¹⁾ Un dispositif analogue a été utilisé par CORNEC et KROMBACH (*Comptes rendus*, **194** (1932), 785 ; *Bull. Soc. chim.*, [4], **51** (1932), 676) pour doser le chlorure de potassium dans les sylvinites d'après l'abaissement de température résultant de la dissolution dans une solution saturée de chlorure de sodium.

l'agitateur en mouvement. On introduit le nitrate de potassium, environ 18 g. et l'on suit la variation de la température en fonction du temps. L'une des courbes ainsi obtenues est reproduite figure 3.

Suivant AB, l'eau se réchauffe dans le vase de Dewar, l'addition de sel est faite en B ; la dissolution remarquablement rapide entraîne un refroidissement de B en C, la glace apparaît spontanément et la température remonte de C en D ; suivant DE la saturation en nitrate de potassium, accompagnée d'une faible chute de température ($0^{\circ}02$) se termine et l'on atteint le palier correspondant à la température d'eutexie. Le palier dure une vingtaine de minutes en employant un vase de Dewar transparent ; (avec un vase argenté on a obtenu des paliers dont la durée dépassait une heure). La partie arrondie FG est due à ce que la disparition de la glace ne se fait pas au même moment dans toute la masse. La dernière partie GH est relative au réchauffement de la solution en présence de l'excès de sel.

Si la glace ne se forme pas spontanément dès le début de l'expérience, ce qui arrive rarement, on ajoute un germe comme dans le cas d'une cryoscopie ordinaire.

Détermination de l'abaissement du point d'eutexie. —

En remplaçant dans l'expérience précédente l'eau par une solution renfermant par exemple 2 g. 5 de chlorure de sodium pour 100 g. d'eau, on a obtenu la courbe de la figure 4.

Le palier de la figure précédente est remplacé par une droite inclinée EF suivant laquelle la solution est en équilibre avec deux phases solides : glace et nitrate de potassium. En E, la solution est, par suite de la formation de glace, plus concentrée en chlorure de sodium que la solution initiale. De E vers F, la glace fond progressivement, la concentration en chlorure de sodium diminue et par suite la température s'élève. Au moment où la glace disparaît toute l'eau est dans

la solution, *puisque le sel de fond, le nitrate de potassium est anhydre*; la solution saturée de nitrate de potassium renferme alors, comme la solution initiale, 2 g. 5 de chlorure de sodium pour 100 g. d'eau.

Comme température de disparition de la glace nous prenons celle correspondant au point *e* : intersection des deux parties rectilignes EF et GH de la courbe de réchauffement. Le graphique donne $-4^{\circ}252$.

Cette température est celle de l'équilibre d'une solution

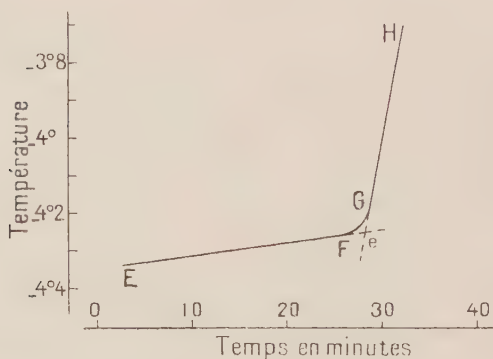


Fig. 4.

renfermant 2 g. 5 de chlorure de sodium pour 100 g. d'eau avec la glace et le nitrate de potassium solide. Comme en l'absence de chlorure de sodium la température de l'équilibre correspondant est $-2^{\circ}842$ (température d'eutexie), nous dirons que 2 g. 5 de chlorure de sodium pour 100 g. d'eau abaissent la température d'eutexie de $1^{\circ}410$.

Remarque. — A mesure que les solutions initiales sont plus concentrées, la longueur de la partie rectiligne EF diminue et la détermination du point *e* devient moins précise. On est alors conduit, pour allonger la partie EF, à refroidir les solutions initiales à des températures variant entre -2° et -5° .

II. — Application de la méthode par dissolution à d'autres eutectiques de sels anhydres.

1. *Eutectique glace-ferricyanure de potassium* ⁽¹⁾. — Cet eutectique est obtenu par addition d'environ 30 g. de sel à 100 g. d'eau refroidie à 0°. Le palier étant bien plus court que pour le nitrate de potassium nous avons remplacé le vase de Dewar transparent par un vase argenté.

D'après Guthrie ⁽²⁾ la température d'eutexie est de $-3^{\circ}9$ et la composition d'environ 25 g. pour 100 g. d'eau ; nous avons trouvé $-3^{\circ}50$ et, par prélèvement et analyse 25 g. 2 de sel pour 100 g. d'eau.

2. *Eutectique glace-chlorure d'ammonium* ⁽³⁾. — La méthode est encore applicable à cet eutectique, quoique sa température de fusion soit beaucoup plus basse : $-15^{\circ}44$ ⁽⁴⁾. Il se forme rapidement par addition d'environ 30 g. de sel à 100 g. d'eau à 0° placée dans le vase de Dewar argenté. Le palier ne durant que quelques minutes, nous l'avons allongé en refroidissant préalablement le chlorure d'ammonium dans un bain (alcool et neige carbonique) à environ -30° . Dans ces conditions et en partant de solutions salines, on a toujours obtenu des courbes de réchauffement présentant des parties rectilignes EF suffisamment longues pour permettre une bonne détermination du point *e*.

3. *Eutectique ternaire glace — nitrate de potassium — sulfate de potassium*. — D'après Hering ⁽⁵⁾ la température de fusion est $-3^{\circ}32$ et la composition en poids (séparation du liquide et analyse) $H^2O : 100 ; NO^3K : 10,3 ; SO^4K^2 : 4,7$. Nous avons retrouvé la même température et l'emploi d'une

(1) Etude faite en commun avec Marcel Lehné.

(2) Voir tables de Landolt-Börnstein, 5^e édition, 1, 626.

(3) Étudié en commun avec J. Noël.

(4) D'après RODEBUSH (*Jour. Am. Ch. Soc.*, 40 (1918), 1208, l'eutectique fond à $-15^{\circ}36$ et sa composition est $H^2O : 100 ; ClNH^4 : 24,50$.

(5) HERING, *loc. cit.*

méthode graphique (voir p. 73) a donné la composition : H^2O : 100 ; NO^3K : 10,3 ; SO^4K^2 : 4,5.

Nous formons cet eutectique ternaire par l'addition à 100 g. d'eau à environ 0° d'un mélange finement pulvérisé de 16 g. de nitrate de potassium et de 8 g. de sulfate de potassium. Toutes les mesures ont été faites dans un vase de Dewar argenté.

4. *Eutectique ternaire glace — nitrate de potassium — chlorure d'ammonium.* — Bien que la température de fusion de cet eutectique soit très basse, — 18°09, le travail est plus facile qu'avec l'eutectique binaire glace — chlorure d'ammonium. L'eau refroidie vers 0° est versée dans le vase argenté, on ajoute pour 100 g. d'eau un mélange de 18 g. de nitrate de potassium et de 30 g. de chlorure d'ammonium que l'on a refroidi pendant quelques minutes dans un mélange de glace et de sel marin.

La composition de l'eutectique, déterminée graphiquement, est H^2O : 100 ; NO^3K : 11,9 ; ClNH^4 : 25,1.

III. — Deuxième méthode : formation d'eutectiques par refroidissement extérieur.

La méthode par dissolution, décrite plus haut, est remarquablement simple ; mais elle n'est pas générale, dans beaucoup de cas le refroidissement produit par la dissolution du sel est beaucoup trop faible pour que l'on puisse atteindre la température d'eutexie.

La méthode par refroidissement extérieur est plus générale. Le travail se fait à l'aide de l'appareil représenté figure 5, différant peu de celui utilisé précédemment.

Le mélange d'eau et de sel en proportions convenables est placé dans l'éprouvette en pyrex ; on fixe solidement l'éprouvette à son bouchon. (L'éprouvette à rebord porte deux bagues de fil de cuivre munies chacune d'un crochet que l'on engage dans les œillets fixés à la pince-support qui occupe

une position invariable). Le mélange étant agité mécaniquement, on fait plonger la partie inférieure de l'éprouvette dans un bain réfrigérant ; il importe que ce bain ne soit pas trop froid pour éviter la formation d'un étui de glace ; il importe également qu'il n'atteigne pas le niveau du liquide dans l'éprouvette, sinon des germes se forment à la surface du liquide et la solution est envahie prématurément par des paillettes de glace. Lorsque la température convenable est atteinte, on enlève le bain froid, on essuie l'éprouvette et on la coiffe du vase de Dewar argenté. Celui-ci vient s'appuyer sur la bague tronconique de caoutchouc, adhérant à l'éprouvette, pour emprisonner la couche d'air intermédiaire. Peu après, on introduit un germe de glace, on fait les lectures et l'on trace la courbe de réchauffement ⁽¹⁾.

Pour déterminer un abaissement du point d'eutexie, on opère de même, l'eau étant remplacée par une solution de concentration connue du corps à étudier.

Cette seconde méthode offre divers avantages : on peut recommencer la mesure sur une même solution, suivre l'évolution d'une solution, faire une série de mesures en ajoutant chaque fois une quantité déterminée du corps à étudier : d'où économie de substances chères ou difficiles à obtenir pures. Néanmoins, en dehors de l'eutectique glace-sel de Glauber dont il sera question à la fin du

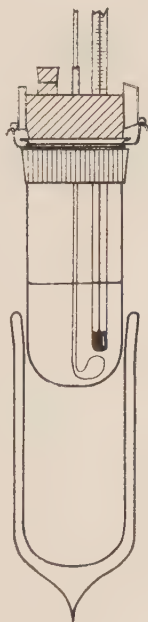


Fig. 5.

⁽¹⁾ Cornec et Krombach ont opéré récemment d'une manière analogue pour déterminer les températures d'eutexie dans le système eau- ClNa-ClK (*Ann. Chim.*, **18**, 1932, p. 10). La méthode par fusion *sans agitation* ne donne pas d'aussi bons résultats, en général la température ne reste pas constante pendant la fusion de l'eutectique,

mémoire (p. 69), nous n'avons utilisé cette seconde méthode qu'assez rarement.

IV. — Cas de l'eutectique glace-sulfate de potassium.

Nous avons rencontré des difficultés pour le travail avec cet eutectique. Par la première méthode l'eutectique se forme rapidement; mais le palier est trop court même en refroidissant l'eau et le sel vers 0° . Par la seconde méthode on peut obtenir un palier assez long (environ 15 minutes) en

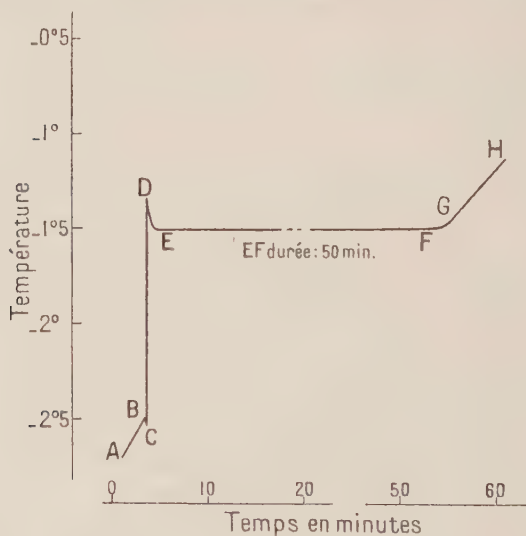


Fig. 6.

produisant beaucoup de glace; mais ce palier est précédé d'une courbe (d'environ 30 minutes) correspondant à une élévation de température de l'ordre de $1/10$ de degré et se raccordant insensiblement avec le palier ⁽¹⁾. Nous attribuons

(¹) Des phénomènes analogues se produisent dans le cas du ferricyanure de potassium.

ce fait à une sursaturation tenace en sulfate de potassium même en présence d'un excès de ce sel. Il est évident que cette méthode ne donnerait, en remplaçant l'eau par des solutions, que des courbes fournissant une détermination incertaine du point e .

Nous sommes arrivé à éviter la sursaturation, en combinant les deux méthodes. On opère comme suit : l'eau seule est placée dans l'éprouvette de l'appareil figure 5, on la refroidit jusqu'à forte surfusion ; le vase de Dewar étant mis en place on ajoute le sulfate de potassium finement pulvérisé, 15 g. pour 100 g. d'eau, et immédiatement après, un germe de glace pour le cas peu probable où la glace ne cristalliserait pas spontanément. On obtient une courbe analogue à celle de la figure 6.

Suivant AB, l'eau surfondue se réchauffe, le sel ajouté en B entraîne un abaissement de température interrompu presque aussitôt par la formation spontanée de glace, la température remontée en D baisse lentement pendant que la solution se sature de sulfate de potassium. Il est remarquable que le palier d'eutexie soit atteint 3 minutes après l'addition du sel.

Pour déterminer un abaissement, on remplace l'eau par une solution de composition connue et on opère de la même manière.

L'eutectique glace — sulfate de potassium fond à $-1^{\circ}51$; sa composition (Hering) est $H^2O : 100, SO^4K^2 : 7,24$.

V. — Précision des déterminations de l'abaissement.

Nous avons employé différents thermomètres type Beckmann et un thermomètre Roberteau gradués en centièmes de degré. Les échelles ont été comparées à celles de deux thermomètres Baudin pour cryoscopie et les abaissements corrigés en conséquence. Le zéro était déterminé au moins au début et à la fin de chaque journée de travail. Pour les ther-

momètres Beckmann les variations atteignaient souvent le centième de degré ; elles étaient beaucoup plus faibles pour le Roberteau. L'incertitude sur le zéro et les erreurs de lecture font que la précision de nos déterminations ne dépasse guère le centième de degré.

Si les deux méthodes employées sont correctes, l'abaissement, Δ , pour une même solution, doit être pratiquement indépendant de la méthode, de l'appareil et de la durée correspondant à la partie rectiligne EF de la courbe de réchauffement. On peut faire varier cette durée en modifiant la masse ou la température des substances mises en œuvre, donc la quantité de glace produite. De nombreuses vérifications ont été faites pour tous les eutectiques utilisés dans le présent travail.

Voici quelques exemples pour l'eutectique glace — nitrate de potassium.

1° Solution initiale : 5 g. de nitrate de sodium pour 100 g. d'eau :

$$1^{\text{re}} \text{ méthode } \Delta = 0^{\circ}779;$$

$$2^{\text{e}} \text{ méthode } \Delta = 0^{\circ}778.$$

2° Solution initiale : 3 g. 75 de sulfate de sodium pour 100 g. d'eau.

$$\text{Durée de EF. 65 minutes } \Delta : 1^{\circ}156$$

$$\text{Durée de EF. 15 minutes } \Delta : 1^{\circ}154$$

3° Solution initiale : p. g. de sulfate de sodium pour 100 g. d'eau (1^{re} méthode) :

	$p = 1,00$	2,50	5,00
Vase de Dewar argenté.	$\Delta = 0^{\circ}331$	$\Delta = 0^{\circ}791$	$\Delta = 1^{\circ}487$
Vase de Dewar transparent	00330	00789	10480
Eprouvette maintenue dans un bécber à l'aide d'ouate . . .	00332	00792	10489

Nous pensons que les abaissements donnés dans notre travail sont tous exacts au centième de degré près.

Les températures d'eutexie inférieures à -4° sont connues avec une précision moindre : car dans ce cas nous avons dû, soit utiliser des thermomètres au $1/10$ de degré, soit faire la somme de plusieurs différences de température. Même pour les eutectiques fondant à basse température (glace- $\text{NO}^3\text{K}-\text{ClNH}^4$: $F = -18^{\circ}09$) nous ne croyons pas que l'incertitude atteigne le dixième de degré.

VI. — Cryoscopie.

Nous devons faire remarquer que la seconde méthode, méthode par refroidissement extérieur, se prête sans modification aux mesures cryoscopiques.

A titre d'exemple nous avons opéré sur des solutions aqueuses de chlorure de potassium ayant les mêmes concentrations (p g. de sel pour 100 g. d'eau) que celles indiquées par Raoult dans son mémoire sur la cryoscopie de précision (¹).

p	Abaissements cryoscopiques	
	Raoult	Méthode par fusion de la glace
0,436	0°2026	0°197
0,875	0°4007	0°396
1,766	0°7992	0°790
3,590	1°6012	1°592

Remarque importante. — Tous les eutectiques utilisés dans le présent travail ont comme corps de fond, des *sels anhydres*. C'est seulement dans ce cas que toute l'eau se retrouve en solution au moment de la disparition de la glace et que par suite la concentration en substance étudiée est, à ce moment, la même que celle de la solution initiale (concentrations rapportées à 100 g. d'eau).

Nous avons étudié l'emploi des eutectiques de sels hydra-

(¹) RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 16 (1899), 218.

tés sur l'exemple glace-sel de Glauber; nos conclusions seront exposées à la fin de ce mémoire (voir p. 70).

***Abaissement du point d'eutexie glace-nitrate
de potassium.***

Nous avons étudié l'abaissement de la température de fusion de l'eutectique glace-nitrate de potassium par addition de non-électrolytes et d'électrolytes.

Les substances utilisées étaient des produits purs du commerce que nous avons purifiées par une ou plusieurs cristallisations dans l'eau.

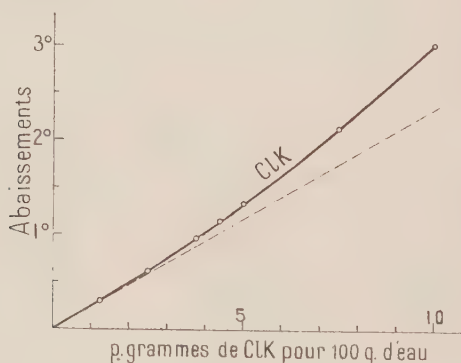


Fig. 7.

Les solutions ont été préparées aussi souvent que possible à partir de quantités mesurées d'eau et de quantités pesées de substance. Pour les corps hydratés on tenait compte de l'eau d'hydratation. Certaines solutions ont été préparées par dilution d'une solution titrée (acides, bases, sels hygroscopiques).

Les concentrations sont toujours exprimées en grammes (*p*) de substance anhydre ajoutée pour 100 g. d'eau.

Abaissements moléculaires à l'origine. — L'étude d'une série de solutions de chlorure de potassium a donné les abaissements (Δ) suivants :

p	Δ	K	ε
1,245	00300	18,0	0,60
2,496	00618	18,5	0,30
3,752	00964	19,2	0,20
4,375	10146	19,5	0,17
5,00	10331	19,8	0,15
7,50	20121	21,1	0,10
10,00	20996	22,3	0,07

L'abaissement croît avec la concentration ; mais la proportionnalité n'est que grossière (fig. 7).

Pour chaque mesure de Δ , on peut calculer l'abaissement moléculaire K.

$$K = \frac{\Delta M}{p} \quad (M \text{ masse moléculaire du ClK}).$$

Comme Δ n'est connu qu'avec une précision de l'ordre du centième de degré, il y a une incertitude de la valeur de K. Le

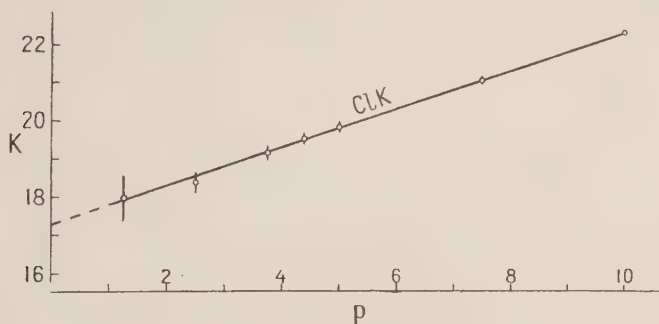


Fig. 8.

tableau donne les valeurs de K et sous ε leurs variations pour une variation de Δ égale à ± 0.01 . L'abaissement moléculaire augmente avec la concentration p . La figure 8 donne K en fonction de p ; les incertitudes des abaissements molé-

lares y sont représentées par des droites de longueur $\pm \epsilon$, tracées de part et d'autre des points expérimentaux.

On voit que les différents points expérimentaux se placent sensiblement en ligne droite. En prolongeant cette droite vers l'axe des K on obtient l'abaissement moléculaire pour une solution infiniment diluée; nous dirons que l'*abaissement moléculaire à l'origine* du chlorure de potassium est $K_0 = 17,3$.

Nous avons étudié de la même manière toute une série de substances. Pour chacune d'elles on a déterminé K_0 , en traçant une ligne régulière passant aussi près que possible de tous les points expérimentaux. Comme l'erreur sur l'abaissement moléculaire est d'autant plus grande que l'abaissement observé est plus faible nous n'avons travaillé en général qu'avec des solutions donnant des abaisssements supérieurs à $0^{\circ}2$.

Non-électrolytes et électrolytes faibles. — Des quantités égales d'urée, de résorcine et de saccharose, dissoutes dans 100 g. d'eau, donnent des abaisssements très différents; mais les abaisssements moléculaires (K) sont voisins.

$p = 5 \text{ g.}$	Δ	M	K
Urée	10341	60,05	16,10
Résorcine	00673	110,05	14,81
Saccharose	00247	342,16	16,89

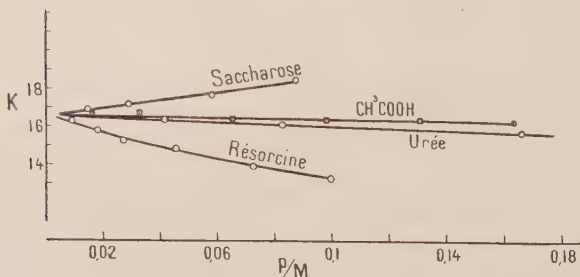


Fig. 9.

En traçant pour chaque substance la courbe abaissments moléculaires K , concentrations $\frac{p}{M}$, on voit (fig. 9) que les abaissments moléculaires à l'origine sont sensiblement les mêmes et égaux à 16.5.

Des électrolytes faibles comme l'acide acétique, l'ammoniaque et la méthylamine donnent pour K_0 sensiblement les mêmes valeurs que les substances précédentes.

CH_3COOH , $K_0 = 16,6$; NH_4OH , $K_0 = 16,5$; CH_3NH_2 , $K_0 = 17,2$.

Remarquons que K_0 est déterminé, comme il a été expliqué, par *extrapolation* des valeurs obtenues pour des solutions moyennement concentrées. On doit penser que des expériences de haute précision, faites sur des solutions extrêmement diluées, donneraient des valeurs bien plus grandes pour K_0 .

Electrolytes. — 1) Certains électrolytes produisent à l'origine des abaissments moléculaires voisins de ceux des non-électrolytes. La figure 10 donne les lignes $K = f\left(\frac{p}{M}\right)$ pour quelques-uns de ces corps.

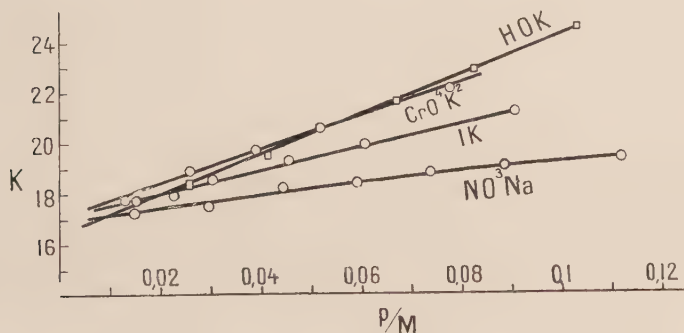


Fig. 10.

	$\overline{K_0}$		$\overline{K_0}$
ClK . . .	17,3	KOH . . .	16,4
BrK . . .	17,0	NO ³ Na . . .	17,0
IK . . .	17,0	NO ³ NH ⁴ . . .	17,0
SO ⁴ K ² . . .	17,2	NO ³ H . . .	16,7
CrO ⁴ K ² . . .	17,1		

On remarque que tous ces électrolytes ont, soit l'ion K⁺, soit l'ion NO³⁻ en commun avec le nitrate de potassium, sel de fond de l'eutectique.

2) Pour les électrolytes qui n'ont pas d'ion commun avec le nitrate de potassium les valeurs de K_0 sont beaucoup plus grandes. Elles sont sensiblement doubles des précédentes pour le chlorure de lithium, le chlorure de sodium, le chlorure d'ammonium, l'acide chlorhydrique et la soude caustique.

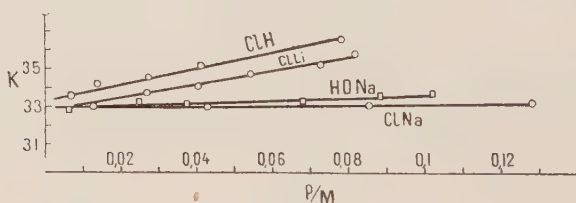


Fig. 11.

	$\overline{K_0}$
CLi	32,7 = 2 × 16,4
CLNa	32,9 = 2 × 16,5
CLNH ⁴	33,0 = 2 × 16,5
CLH	33,5 = 2 × 16,7
HONa	32,8 = 2 × 16,4

Remarquons que la molécule de ces corps renferme 2 ions.

3) Les chlorures de calcium, de strontium, de magnésium, de manganèse, de cobalt, de cuivre ⁽¹⁾, le carbonate de

(1) Chlorures étudiés en commun avec Marcel Lehné.

sodium, le sulfate de sodium et le sulfate d'ammonium donnent des abaissements moléculaires sensiblement triples de ceux des non-électrolytes.

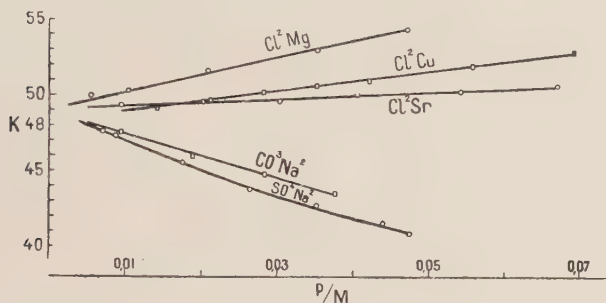


Fig. 12.

	K_0
Cl^2Ca	$49,0 = 3 \times 16,3$
Cl^2Sr	$49,0 = 3 \times 16,3$
Cl^2Mg	$49,0 = 3 \times 16,3$
Cl^2Mn	$49,0 = 3 \times 16,3$
Cl^2Co	$49,0 = 3 \times 16,3$
Cl^2Cu	$48,2 = 3 \times 16,1$
CO^3Na^2	$48,8 = 3 \times 16,3$
SO^4Na^2	$49,2 = 3 \times 16,4$
$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$	$48,6 = 3 \times 16,2$

La molécule de ces sels renferme 3 ions.

4) Pour le phosphate de sodium la valeur du K_0 est sensiblement quadruple; la molécule du sel renferme 4 ions. Le pyrophosphate de sodium et le ferrocyanure de sodium, sels dont la molécule renferme 5 ions, donnent des K_0 quintuples (fig. 13).

	K_0
PO^4Na^3	$66 = 4 \times 16,5$
$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$	$81 = 5 \times 16,2$
$\text{Fe}(\text{CN})^6\text{Na}^4$	$81,5 = 5 \times 16,3$

En résumé, l'abaissement moléculaire à l'origine est sensiblement le même pour les non-électrolytes et les électrolytes qui ont un ion commun avec le nitrate de potassium. Pour les autres électrolytes, il est sensiblement deux, trois, quatre ou cinq fois plus grand, suivant que leur molécule renferme 2, 3, 4 ou 5 ions.

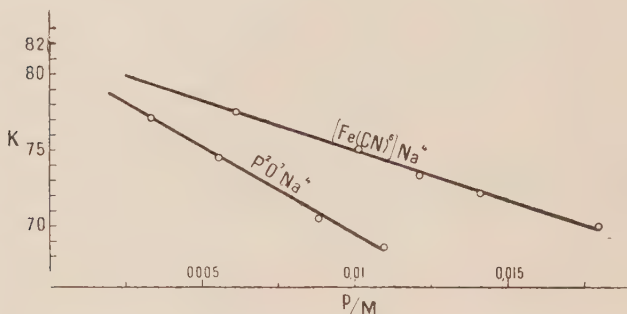


Fig. 13.

Nous admettons que les différentes valeurs de l'abaissement moléculaire à l'origine sont égales à 16,5 ou à des multiples entiers de 16,5 et que les écarts sont dus surtout à des erreurs expérimentales. Nous dirons que 16,5 est l'abaissement moléculaire simple ou constante de l'eutectique.

Allure des courbes et représentation $K = f(\Delta)$. — Les figures 8 à 13 montrent que, pour les substances considérées, les lignes abaissements moléculaires-concentrations sont des droites ou des courbes très tendues. Il en est de même pour les substances dont les courbes n'ont pas été reproduites ici. Ce fait paraît remarquable.

Au lieu de déterminer l'abaissement moléculaire à l'origine par la courbe $K = f(p)$, on peut construire, à la manière de Raoult la courbe abaissements moléculaires-abaissements. La figure 14 donne la courbe relative au chlorure de potassium.

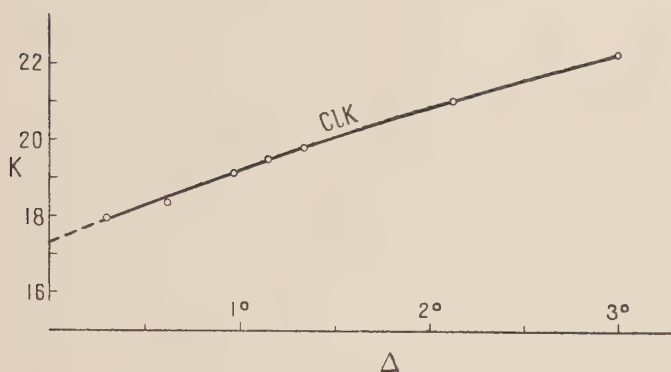


Fig. 14.

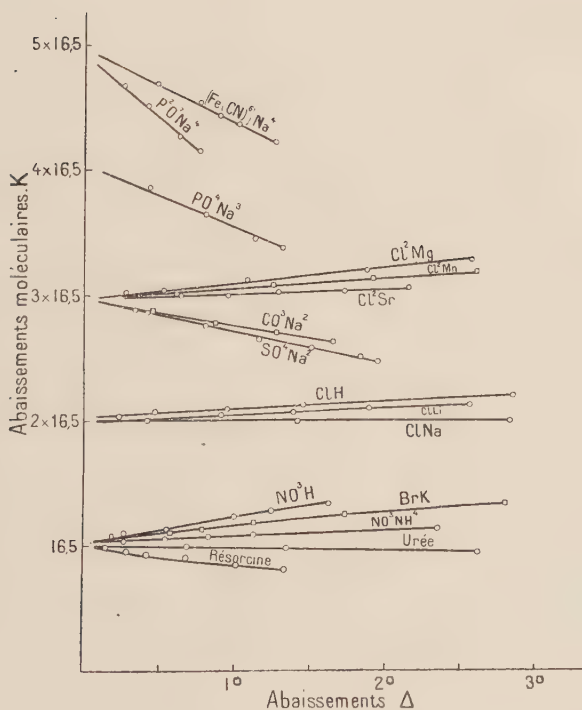


Fig. 15.

Au lieu de la droite obtenue dans la représentation $K = f(p)$ (fig. 8) on obtient une courbe tendue ⁽¹⁾ mais les deux représentations donnent la même valeur pour K_0 . Comme il en est généralement de même pour les autres substances étudiées, nous avons utilisé de préférence la représentation $K = f(p)$.

Exceptionnellement, à titre d'illustration, on a tracé quelques courbes $K = f(\Delta)$ parce qu'elles font bien saisir que les abaissements moléculaires à l'origine des électrolytes sont des multiples entiers de celui des non-électrolytes (fig. 15).

Comparaison avec la cryoscopie des sels dans l'eau. — La figure 16 reproduit les courbes cryoscopiques de quelques substances choisies parmi celles que nous avons étudiées. Les valeurs ont été relevées dans les tables de Landolt. Nous n'avons retenu que les résultats récents pour lesquels l'abaissement est supérieur à 0,2 comme pour nos mesures.

On voit que les électrolytes ne donnent ni des droites ni des courbes tendues, mais des lignes fortement incurvées. D'autre part ces courbes ne paraissent pas tendre, à l'origine, vers des multiples entiers de la constante cryoscopique 18,5 (valeurs soulignées sur la figure). On sait que Raoult ⁽²⁾ lui-même a indiqué comme abaissements moléculaires à l'origine — déterminés par extrapolation des courbes $K = f(\Delta)$ entre 1° et 4° environ — des valeurs qui sont loin d'être des multiples entiers de 18,5.

⁽¹⁾ Un calcul simple montre qu'une droite dans la représentation $K = f(p)$ devient une parabole dans la représentation $K = f(\Delta)$. L'axe de la parabole est la droite $K = \frac{K_0}{2}$.

⁽²⁾ RAOULT, *Cryoscopie*, Collection *Scientia*, n° 13 (1901), 83.

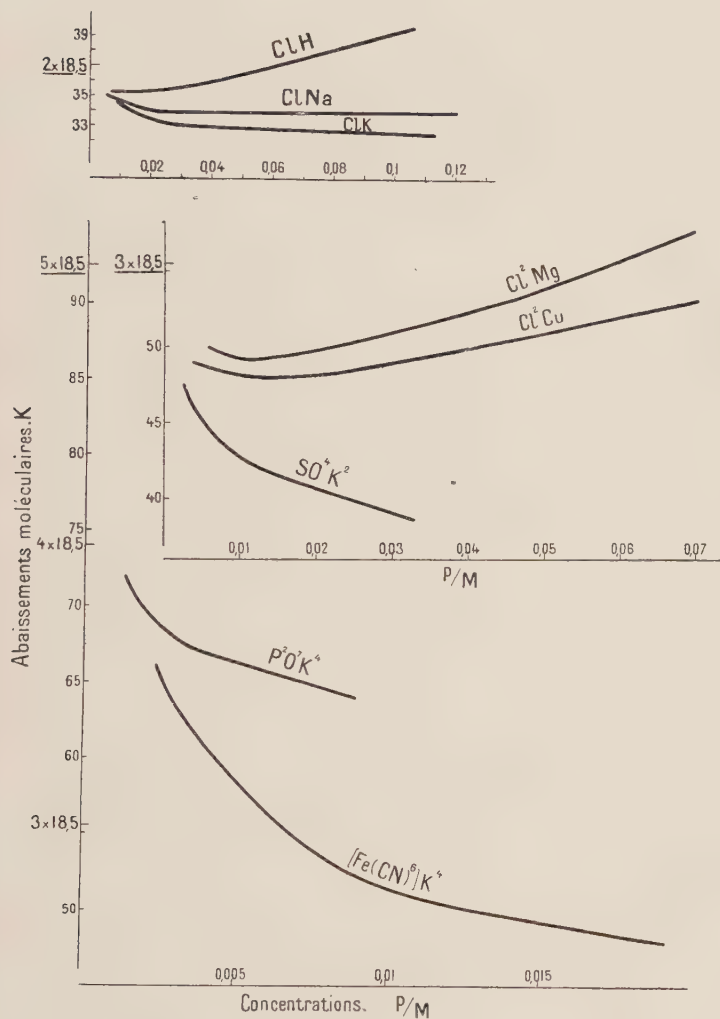


Fig. 16.

Sels dont les ions sont tous monoatomiques (ex. ClK)	35 ($= 2 \times 17,5$)
Sels dont l'ion métalloïdique est biatomique et les ions métalliques monoatomiques (ex. SO^4K^2)	41 ($= 3 \times 13,7$)
Sels dont l'ion métalloïdique est monoato- mique et l'ion métallique biatomique (ex. Cl^2Ba)	46 ($= 3 \times 15,3$)

Ce n'est qu'en faisant des mesures de haute précision sur des solutions très diluées qu'on a pu montrer que les lignes $K = f\left(\frac{P}{M}\right)$ se relèvent en général rapidement ou très rapidement vers l'axe des K et qu'elles tendent vers une même valeur pour les sels d'un même groupe. Les différentes valeurs de K_0 sont des multiples entiers de 18,5 (¹).

Remarques. — 1) Dans l'étude cryoscopique des sels on est limité par la solubilité de ces sels dans l'eau. Il en est de même dans le cas de l'eutectique, avec la différence que les sels sont en général moins solubles dans l'eutectique que dans l'eau ; c'est là un inconvénient de la méthode.

Pour les sels peu solubles, les abaissements moléculaires ne sont connus que d'une manière peu précise ; par suite on ne peut obtenir que des valeurs approchées des abaissements moléculaires à l'origine, en traçant des droites au voisinage des points expérimentaux.

Voici quelques résultats pour des substances relativement peu solubles (les abaissements mesurés étaient généralement inférieurs à 0°5).

	K_0
Fe(CN) ⁶ K ⁴	18
(NO ³) ² Pb	16,5
IO ³ Na	33,4 $= 2 \times 16,7$
IO ³ H	33 $= 2 \times 16,5$
Cl ² Ba	50 $= 3 \times 16,7$
Ba(OH) ²	50 $= 3 \times 16,7$.

(¹) Ceci n'a été vérifié que dans un petit nombre de cas ; voir en particulier les mesures de BEDFORD, *Proc. Roy. Soc.*, **83** (1910), 459 sur : saccharose, ClK, MnO⁴K, SO⁴Mg, SO⁴Cu, Cl²Ba, SO⁴H² et Fe(CN)⁶K³.

Ces valeurs sont incertaines ; mais elles ne sont pas en contradiction avec la règle énoncée.

2° Nous avons publié dans une note aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* (194 (1932), p. 1735) en commun avec E. Cornec, les résultats de nos premières recherches sur l'eutectique glace — NO^3K . Nous avons fait principalement des mesures sur des solutions relativement concentrées (Δ compris entre 1° et 3°). Les mesures faites depuis, nous ont conduit pour quelques sels à des valeurs de K_0 légèrement différentes, ce sont celles données plus haut.

Conclusion. — Deux faits ressortent du travail effectué avec l'eutectique glace — nitrate de potassium.

1) Les lignes abaissements moléculaires — concentrations des différentes substances ajoutées à l'eutectique sont des droites ou des courbes qui s'en écartent très peu.

2) L'abaissement moléculaire à l'origine est pratiquement égal à 16,5 pour les non-électrolytes et pour les électrolytes qui ont un ion commun avec le sel de fond de l'eutectique. Pour les autres, il est n fois plus grand, n étant le nombre d'ions contenus dans leur molécule

Abaissement du point d'eutexie glace — chlorure d'ammonium ⁽¹⁾.

Nous avons recherché si les conclusions de la précédente étude s'appliquent à l'eutectique glace — chlorure d'ammonium dont le sel de fond a ses deux ions différents de ceux du nitrate de potassium et dont la température de fusion est beaucoup plus basse ($-15^\circ44$) que celle de l'eutectique glace — nitrate de potassium ($-2^\circ84$).

(¹) Étudié en commun avec J. Noël.

Résultats. — Pour un premier groupe de substances, les abaissements moléculaires à l'origine sont sensiblement les mêmes.

	$\overline{K_0}$		$\overline{K_0}$
Urée	13,9	Cl^2Ba	13,7
Saccharose	13,6	NO^3NH^4	14,2
ClNa	14,2	$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$	14,0
ClK	13,9		

Ce groupe est formé par l'urée, le saccharose, des chlorures et des sels d'ammonium, c'est-à-dire par des non-électrolytes et des sels ayant un ion commun avec le chlorure d'ammonium, sel de fond de l'eutectique.

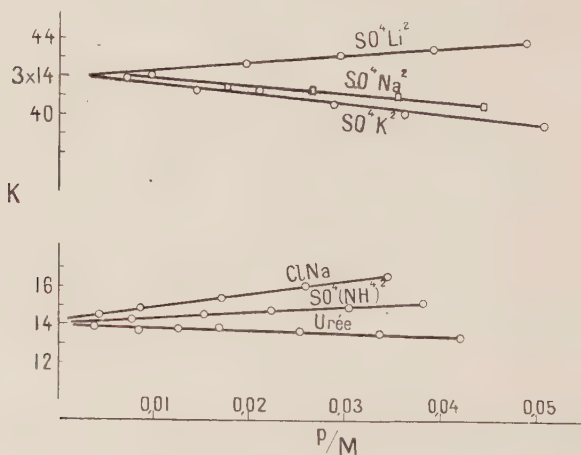


Fig. 17.

Pour les autres électrolytes les K_0 obtenus sont sensiblement des multiples entiers et simples des précédents.

	$\overline{K_0}$
NO^3Na	28,4 = $2 \times 14,2$
NO^3K	27,5 = $2 \times 13,8$
SO^4Na^2	42,3 = $3 \times 14,1$
SO^4K^2	42,0 = $3 \times 14,0$
SO^4Li^2	41,9 = $3 \times 14,0$
$\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^3$	54,3 = $4 \times 13,6$
$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$	70 = $5 \times 14,0$

Le multiple est le nombre d'ions contenus dans la molécule du sel.

La règle énoncée pour l'eutectique glace — nitrate de potassium s'applique donc bien à l'eutectique glace — chlorure d'ammonium dont la constante est sensiblement 14,0.

Comme dans le cas de l'eutectique précédent, toutes les substances étudiées donnent des lignes abaissements moléculaires — concentrations qui se confondent pratiquement avec des droites. La figure 17 en donne quelques exemples.

Remarque. — Le ferrocyanure de potassium et le ferrocyanure de sodium ne sont que faiblement solubles dans l'eutectique glace — chlorure d'ammonium. Les abaissements mesurés n'ont pas dépassé 0°5, leurs K_0 , bien qu'incertains, sont ceux d'électrolytes renfermant 5 ions.

	K_0
$\text{Fe(CN)}^6\text{K}^4$	$\overline{69} = 5 \times 13,8$
$\text{Fe(CN)}^6\text{Na}^4$	$69 = 5 \times 13,8$

Abaissement des points d'eutexie glace — sulfate de potassium et glace — ferricyanure de potassium.

On vient de voir dans le cas des eutectiques glace — nitrate de potassium et glace — chlorure d'ammonium que les sels ayant un ion commun avec le sel de fond donnent sensiblement le même abaissement moléculaire à l'origine que les non-électrolytes ; par exemple le nitrate de sodium donne, dans l'eutectique glace — nitrate de potassium, pratiquement le même K_0 que l'urée, la résorcine et le saccharose.

Ce fait peut être interprété de deux manières.

1) *Hypothèse de la dissociation partielle.* — Dans l'eau le nitrate de sodium est dissocié partiellement en NO^{3-} et

Na^+ . Dans la solution de l'eutectique glace — NO_3K , les ions nitrate, provenant du sel de fond, contrarient la dissociation du nitrate de sodium ajouté ; le K_0 de ce sel doit par suite se rapprocher de celui des non-électrolytes ; il s'en rapprochera d'autant plus que la dissociation est moins avancée. Le fait que l'abaissement moléculaire à l'origine est sensiblement le même que celui des non-électrolytes montre que la dissociation du nitrate de sodium est entravée d'une manière pratiquement totale.

2) *Hypothèse de la dissociation totale.* — Le nitrate de sodium ajouté est totalement dissocié même dans la solution saturée de nitrate de potassium. L'ion commun NO_3^- n'abaisse pas la température d'eutexie, seul l'ion Na^+ agit et agit comme une molécule entière.

Considérons le cas d'un sel n'ayant pas d'ion commun avec le sel de fond de l'eutectique ; par exemple le sulfate de sodium ajouté à l'eutectique glace — nitrate de potassium. On a vu que son abaissement moléculaire à l'origine est triple. Les deux hypothèses permettent d'expliquer ce résultat. Dans la première, on admet qu'en solution extrêmement diluée, les sels sont totalement dissociés en leurs ions. A l'origine la solution de l'eutectique est infiniment diluée en sulfate de sodium, ce sel est donc totalement dissocié en ses 3 ions : d'où la valeur triple de son K_0 . D'après la seconde hypothèse la valeur de K_0 est également triple ; car la molécule de sulfate de sodium renferme 3 ions différant de ceux contenus dans le sel de fond.

Tous les résultats obtenus précédemment peuvent être ainsi expliqués dans l'une ou l'autre hypothèse. D'une manière générale, il n'est pas possible de choisir entre les deux interprétations en travaillant avec un eutectique dont le sel de fond est du type nitrate de potassium ou chlorure d'ammonium, c'est-à-dire renferme un anion et un cation monovalents. On est conduit, pour trancher la question, à

utiliser un eutectique dont le constituant salin contient un radical acide ou métallique polyvalent.

Nous étions limité dans notre choix par la nécessité de travailler, sous peine de complications, avec un eutectique à sel de fond anhydre; de plus, il était désirable d'avoir un eutectique se formant facilement et rapidement. Les eutectiques glace — sulfate de potassium et glace — ferricyanure de potassium répondent à ces conditions.

Pour le chlorure de potassium ajouté à l'eutectique glace — sulfate de potassium, l'une ou l'autre des deux hypothèses prévoit un K_0 simple. Il n'en est plus de même pour le sulfate de sodium: d'après la première hypothèse, la dissociation du sel est entravée par les ions SO_4^{4-} provenant du sel de fond de l'eutectique. L'abaissement moléculaire à l'origine doit être voisin de celui des non-électrolytes. D'après l'hypothèse de la dissociation totale le sel doit donner au contraire un K_0 double: car sa molécule renferme deux ions (Na^+ , Na^+) qui n'existent pas dans l'eutectique.

Pour le ferricyanure de sodium et le ferricyanure de calcium ajoutés à l'eutectique glace — ferricyanure de potassium l'hypothèse de la dissociation partielle prévoit à l'origine un abaissement moléculaire simple; l'hypothèse de la dissociation totale prévoit au contraire un K_0 triple car les molécules de ces sels renferment soit 3 Na^+ soit 3 Ca^{++} qui n'existent pas dans le sel de fond.

Résultats.

1° *Eutectique glace — SO_4K_2 ($F = -1.51$).* Comme on devait s'y attendre l'abaissement moléculaire à l'origine, simple pour l'urée, est triple pour le chlorure de cobalt et quadruple pour le phosphate trisodique.

	K_0
Urée	18,1
Cl^2CO	$54 = 3 \times 18$
PO^4Na^3	$73 = 4 \times 18,2$

La constante de l'eutectique est voisine de 18.

Les électrolytes qui ont un ion commun avec le sulfate de potassium : potasse, nitrate de potassium, sulfate de magnésium, sulfate de cadmium, donnent un K_0 sensiblement égal à la constante.

	K_0
HOK.	17,8
NO ³ K	18,2
SO ⁴ Mg	17,7
SO ⁴ Cd	17,4

Par contre le sulfate de sodium et le sulfate de lithium donnent un K_0 double.

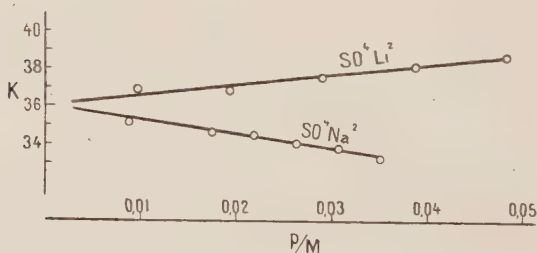


Fig. 18.

SO ⁴ Na ²	36,0 = 2 × 18,0
SO ⁴ Li ²	36,0 = 2 × 18,0

Ces derniers résultats conduisent à adopter l'hypothèse de la dissociation totale.

2° *Eutectique glace* — Fe(CN)⁶K³ — (F = — 3°50) (1). — Toutes les substances étudiées donnent (comme pour l'eutectique précédent) sensiblement des droites dans la représentation $K = f(p)$.

L'abaissement moléculaire est simple pour l'urée, la résorcline, le chlorure de potassium et le chromate de potassium.

(1) Étudié en commun avec Marcel Lehné.

Il est double pour le chlorure de sodium, triple pour le carbonate de sodium et quadruple pour le phosphate de sodium.

Pour le nitroprussiate de sodium $[\text{Fe}(\text{CN})^5\text{NO}]\text{Na}^2$ le K_0 est triple, la molécule renferme trois ions différant de ceux contenus dans l'eutectique.

Le ferrocyanure de sodium $[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{Na}^4$ donne un K_0 quintuple, l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})^6]^{--}$ diffère bien de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})^6]^-$ du sel de fond.

Pour le ferricyanure de sodium et le ferricyanure de calcium nous avons obtenu des abaissements moléculaires sensiblement triples; résultats qui conduisent, eux aussi, à adopter l'hypothèse de la dissociation totale.

	K_0
Urée	16,4
Résorcine	16,4
ClK	16,4
CrO^4K^2	16,4
ClNa	$32,8 = 2 \times 16,4$
CO^3Na^2	$48 = 3 \times 16,0$
PO^4Na^3	$65 = 4 \times 16,3$
$[\text{Fe}(\text{CN})^5\text{NO}]\text{Na}^2$	$48,6 = 3 \times 16,2$
$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{Na}^4$	$81 = 5 \times 16,2$
$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{Na}^3$	$48,6 = 3 \times 16,2$
$[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2\text{Ca}^3$	$50,0 = 3 \times 16,7$

La constante de l'eutectique est voisine de 16,3.

La règle énoncée précédemment (p27) pour les eutectiques glace — nitrate de potassium et glace — chlorure d'ammonium ne s'applique plus aux eutectiques glace — sulfate de potassium et glace — ferricyanure de potassium. Par contre la règle suivante s'applique à tous les cas.

Les non-électrolytes ajoutés à un eutectique glace — sel donnent le même abaissement moléculaire à l'origine. (Abaissement moléculaire simple).

Pour les électrolytes l'abaissement moléculaire à l'origine est simple, double, triple,..., suivant que leur molécule ren-

ferme 1, 2, 3, ..., ions autres que ceux contenus dans l'eutectique.

Remarque. — Le ferricyanure de calcium et le ferricyanure de sodium du commerce que nous avons à notre disposition étaient impurs. (Ils renfermaient surtout des ferrocyanures et des substances insolubles). Nous les avons purifiés par recristallisation dans l'eau.

Le premier sel a cristallisé sans difficulté en abandonnant les solutions dans un dessiccateur à acide sulfurique concentré.

Nous n'avons pu faire cristalliser le ferricyanure de sodium ni en refroidissant une solution concentrée à chaud ni en concentrant une solution tiède dans le vide. Après plusieurs essais nous l'avons obtenu bien cristallisé en opérant comme suit : une solution tiède et concentrée du produit commercial est filtrée plusieurs fois puis refroidie vers -10° . On y introduit des germes prélevés dans une fraction de la solution congelée vers -30° . Des cristaux brun-rouges relativement gros se forment, on verse le tout sur un filtre et l'on essore ; pour éviter la fusion très facile de ces cristaux, on lave rapidement avec de l'alcool à 95° , on essore et sèche entre doubles de papier-filtre.

On a signalé anciennement deux hydrates du ferricyanure de sodium, l'un à $1 \text{ H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾, l'autre à $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ ⁽²⁾ et assez récemment un dihydrate ⁽³⁾. Nous avons étudié la déshydratation des cristaux que nous avons obtenus, dans un four à température linéairement croissante avec le temps. (5° à l'heure, courant d'air humide). Un palier de 38° à 52° montrait que nous avions affaire à du dihydrate légèrement humide. Ce sel perdait toute son eau avant 100° sans que rien dans la courbe de déshydratation n'indiquât l'existence

⁽¹⁾ v. A. BETHE, *Liebigs. Ann.*, **23** (1837), 117.

⁽²⁾ Indiqué dans Groth, **1** (1906), 418, d'après Rammelsberg.

⁽³⁾ W. M. CUMMING W. GOOD, *J. Chem. Soc. London*, (1926), 1928.

des hydrates à 1 H²O et à 1,5 H²O. Le palier du sel anhydre a été suivi jusqu'à 145°; au-delà, la décomposition commençait.

Généralisation aux eutectiques ternaires.

Pour voir si la règle établie pour les eutectiques binaires s'étend aux eutectiques ternaires, nous avons étudié un eutectique dont les deux sels de fond ont un ion commun : l'eutectique glace — nitrate de potassium — sulfate de potassium et un autre dont les deux sels de fond n'ont pas d'ion commun : l'eutectique glace — nitrate de potassium — chlorure d'ammonium.

Eutectique glace — NO³K — SO⁴K². (F = — 30,32). — Les abaissements moléculaires à l'origine ont été déterminés pour une série de substances d'après la méthode employée précédemment pour les eutectiques binaires. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant :

	K ₀		K ₀
Urée	16,5	Fe(CN) ⁶ K ³	16,7
Saccharose	16,4	Fe(CN) ⁶ K ⁴	16,5
ClK	16,5	NO ³ Na	16,7
BrK	16,5	NO ³ NH ⁴	16,5
IK	16,5	SO ⁴ Cd	16,5
CrO ⁴ K ²	16,5	SO ⁴ Mg	16,5

	K ₀
SO ⁴ H ²	32,6 = 2 × 16,3
SO ⁴ Na ²	33,0 = 2 × 16,5
SO ⁴ Li ²	33,2 = 2 × 16,6
ClNa	32,9 = 2 × 16,5
ClNH ⁴	32,9 = 2 × 16,5
BrNa	33,2 = 2 × 16,6
CO ³ Na ²	49,0 = 3 × 16,3
CrO ⁴ (NH ⁴) ²	48 = 3 × 16
CrO ⁴ Na ²	48,6 = 3 × 16,2
PO ⁴ Na ³	67 = 4 × 16,7
P ² O ⁷ Na ⁴	80 = 5 × 16,0
Fe(CN) ⁶ Na ⁴	81,5 = 5 × 16,3

Nous prendrons pour constante de l'eutectique la valeur 16,5 ; (on a vu que la constante de l'eutectique binaire glace — NO^3K est sensiblement la même).

Les électrolytes donnent encore des abaissements moléculaires à l'origine sensiblement égaux à 1, 2, 3... fois la cons-

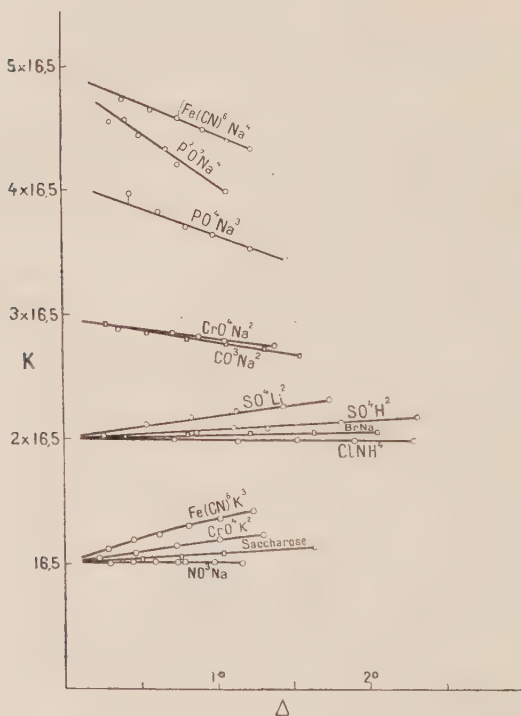


Fig. 19.

tante, suivant que leur molécule renferme 1, 2, 3... ions différents de ceux, NO^3- , K^+ , SO_4^{2-} , contenus dans l'eutectique. On le voit bien sur la figure 19 où l'on a porté K en fonction de Δ (et non en fonction de p, pour rendre la figure plus expressive).

On voit également que les courbes sont sensiblement des

droites pour toutes les substances considérées et que les pôles du premier et du second faisceaux de courbes sont très bien déterminés : 16,5 et 33,0.

Dans la représentation $K = f(p)$ toutes les courbes se confondent avec des droites.

Remarque importante. — La courbe abaissements (Δ) — concentrations moléculaires du sulfate de sodium se confond avec celle que l'on obtient pour le nitrate de sodium, quand on porte l'abaissement en fonction de la moitié de la concentration moléculaire; il s'ensuit que m mol.-g. de sulfate de sodium produisent le même abaissement que $2m$ mol.-g. de nitrate de sodium.

Ce fait est dû à la réaction de double décomposition qui existe entre le sulfate de sodium, le nitrate de sodium et les deux sels de fond de l'eutectique :



Comme l'on a $\text{SO}^4\text{Na}^2 = 2\text{NO}^3\text{Na} + \text{SO}^4\text{K}^2 - 2\text{NO}^3\text{K}$, on voit que l'addition de m mol.-g. de sulfate de sodium à l'eutectique ternaire équivaut à l'addition de $2m$ mol.-g. de nitrate de sodium; car le fait d'ajouter du sulfate de potassium et d'enlever du nitrate de potassium ne change pas la concentration de la solution, ces deux sels étant les corps de fond de l'eutectique. L'abaissement moléculaire du sulfate de sodium $\left(K = \frac{\Delta}{m}\right)$ est donc nécessairement

double de celui du nitrate de sodium $\left(K = \frac{\Delta}{2m}\right)$ non seulement à l'origine, mais pour chaque valeur de Δ .

On généralise facilement ces observations à des cas du même genre.

Eutectique glace — NO^3K — ClNH^4 ($F = -18^{\circ}09$). — Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour l'abaissement moléculaire à l'origine.

	$\overline{K_0}$		$\overline{K_0}$
Urée	13,1	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$. . .	13,2
Saccharose . . .	13,3	HCl	13,2
NH_4OH	12,9	BrNa	$26,0 = 2 \times 13,0$
NO_3Na	13,3	SO_4Na_2	$39,0 = 3 \times 13,0$
IK	12,8	SO_4Li_2	$39,5 = 3 \times 13,2$
ClNa	13,1	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$	$65,4 = 5 \times 13,1$

Elles suivent bien la règle générale ; la constante de l'eutectique est voisine de 13,1.

Toutes les substances étudiées donnent, pour $K = f(p)$, sensiblement des droites.

Comme les sels de fond de l'eutectique n'ont pas d'ion commun, on peut ajouter à l'eutectique, soit du chlorure de potassium, soit du nitrate d'ammonium sans apporter d'ions autres que ceux qui figurent dans les sels à saturation.

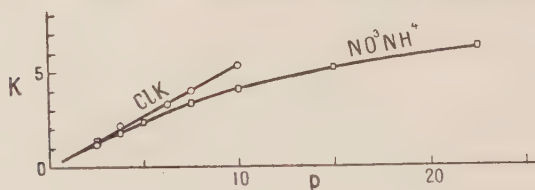


Fig. 20

Si la règle générale s'applique encore dans ce cas, le chlorure de potassium et le nitrate d'ammonium doivent donner à l'origine un abaissement moléculaire nul.

L'expérience montre que les deux sels abaissent franchement la température d'eutexie ternaire. Dans le tableau suivant p , Δ et K ont la signification habituelle. Les abaissements moléculaires croissent très rapidement avec la concentration mais ils sont toujours beaucoup plus faibles que la constante de l'eutectique.

	$\overline{\text{CLK}}$				
p	2,500	3,750	6,250	7,50	10.00
p/M	0,0335	0,0503	0,0838	0,1006	0,1341
Δ	0°039	0°110	0°275	0°403	0°712
K	1,16	2,19	3,27	3,99	5,27



p	2,500	3,750	5,00	7,50	10,00	15,00	22,50
p/M	0,0312	0,0468	0,0625	0,0937	0,125	0,187	0,281
Δ	0°042	0°083	0°148	0°309	0°507	0°971	1°749
K	1,34	1,77	2,37	3,31	4,06	5,18	6,21

La figure 20 donne les courbes $K = f(p)$. Les deux sels ont à l'origine un abaissement moléculaire nul comme nous l'avions prévu.

Remarque. — Nous avons dit à plusieurs reprises qu'il était plus avantageux, pour déterminer les abaisséments moléculaires à l'origine, d'utiliser la représentation $K = f(p)$ que la représentation $K = f(\Delta)$ puisque dans la première les courbes se rapprochent davantage de droites ; mais en général les différences sont assez faibles. Elles deviennent au

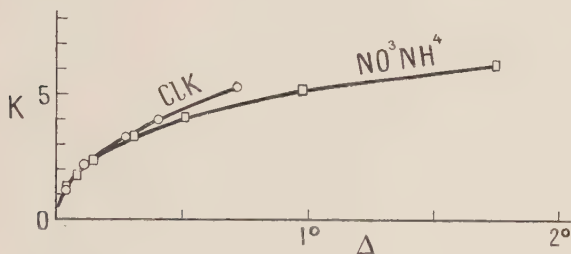


Fig. 21.

contraire très grandes dans le dernier cas étudié. Sur la figure 21 la courbe du chlorure de potassium est très sensiblement une droite et celle du nitrate d'ammonium qu'on a suivie sur une très grande longueur ne s'incurve nettement que pour les grandes concentrations. Au contraire, les courbes $K = f(\Delta)$ (fig. 21) sont très incurvées dès l'origine. (Une droite issue de l'origine dans la représentation $K = f(p)$ devient une parabole de sommet O et d'axe $K = 0$ dans la représentation $K = f(\Delta)$ ⁽¹⁾).

(1) Voir aussi note (1) page 24.

En résumé, la règle énoncée (p. 33) pour les eutectiques binaires s'applique aussi aux eutectiques ternaires, que les deux sels de fond aient ou n'aient pas d'ion commun. Nous considérerons donc cette règle comme générale.

Le tableau suivant rappelle les températures de fusion (F) et les constantes (K_0) des différents eutectiques que nous avons étudiés.

		F	K_0
Glacé	— NO_3K	— 2°84	16,5
	— ClNH_4	— 15°44	14,0
	— SO_4K^2	— 1°51	18,0
	— $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^3$	— 3°50	16,3
	— NO_3K — SO_4K^2	— 3°32	16,5
	— NO_3K — ClNH_4	— 18°09	13,1

DEUXIÈME PARTIE

Applications de la méthode.

D'après les résultats obtenus dans la première partie, la méthode de l'abaissement des points d'eutexie doit permettre de vérifier aisément les formules des électrolytes. Pour le montrer, nous avons étudié les substances suivantes : sels acides, acide fluorhydrique et fluorure de potassium, acide borique, acide dithionique et dithionates, persulfates, hypophosphates, pyrosulfite de potassium, hydrosulfite de sodium.

Etude de quelques sels acides.

L'étude a porté sur les phosphates et arsénates monopotassiques, monosodiques et bisodiques, le pyrophosphate trisodique et le bicarbonate de sodium, en utilisant l'eutectique glace — nitrate de potassium.

Le pyrophosphate a été mis à notre disposition par Selva ⁽¹⁾. Les autres sels, produits purs du commerce, ont été recristallisés dans l'eau.

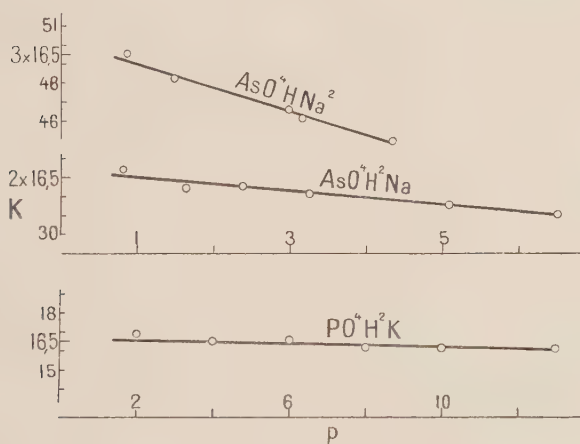


Fig 22.

Résultats. — Tous ces sels acides donnent, comme les substances étudiées dans la première partie, des lignes abaissements moléculaires — concentrations se rapprochant de lignes droites. La figure 22 en donne quelques exemples. A l'origine on a obtenu les abaissements moléculaires suivants :

⁽¹⁾ Voir Louis SELVA, *Thèse de l'Université de Strasbourg*, U. 111 (1935), 30.

	K_0
$(PO^4H^2)K$	16,6
$(AsO^4H^2)K$	16,6
$(PO^4H^2)Na$	$33,0 = 2 \times 16,5$
$(AsO^4H^2)Na$	$33,4 = 2 \times 16,7$
$(CO^3H)Na$	$33,3 = 2 \times 16,6$
$(PO^4H)Na^2$	$48,5 = 3 \times 16,2$
$(AsO^4H)Na^2$	$50,2 = 3 \times 16,7$
$(P^2O^7H)Na^3$	$65 = 4 \times 16,3$

Le phosphate et l'arséniate monopotassiques, donnent un abaissement moléculaire à l'origine sensiblement égal à la constante de l'eutectique (16,5); ces sels ont l'ion K^+ commun avec le sel de fond. Le K_0 est double pour le phosphate et l'arséniate monosodiques et pour le bicarbonate de sodium; triple pour le phosphate et l'arséniate bisodiques, quadruple pour le pyrophosphate trisodique.

Tout se passe donc comme si l'hydrogène restait lié à l'ion complexe, ainsi que nous l'avons fait figurer dans les formules écrites plus haut.

On remarquera que les abaisséments moléculaires à l'origine sont déterminés comme d'habitude, c'est-à-dire par extrapolation des valeurs obtenues pour des solutions moyennement concentrées. S'il était possible de faire des mesures de grande précision, sur des solutions très diluées, on obtiendrait vraisemblablement des résultats tout à fait différents, dus à la dissociation des anions complexes. Nous pensons que nos résultats expérimentaux montrent que cette dissociation est négligeable dans la région des concentrations étudiées.

Acide fluorhydrique, fluorure de potassium.

La formule de l'acide fluorhydrique a souvent été discutée ⁽¹⁾; on a hésité entre la formule simple FH et la formule double F^2H^2 .

⁽¹⁾ Voir MELLOR, *Inorganic and theoretical chemistry*; vol. II (1922), 132; PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 1 (1931), 463 et suivantes.

Pour vérifier la formule de l'acide et celle du fluorure neutre de potassium, nous avons étudié ces corps dans l'eutectique glace — nitrate de potassium.

Acide. — D'après les valeurs de sa conductibilité électrique, l'acide fluorhydrique est un acide faible; il doit donc donner, comme l'acide acétique (voir p. 19), un abaissement moléculaire à l'origine voisin de 16,5.

A partir des abaissments donnés par l'expérience, nous avons calculé les abaissments moléculaires à l'aide de la formule FH et de la formule double F^2H^2 (voir p. 90).

L'abaissement moléculaire à l'origine est sensiblement 16,7 pour la formule simple (fig. 23); il est 33,4 pour la

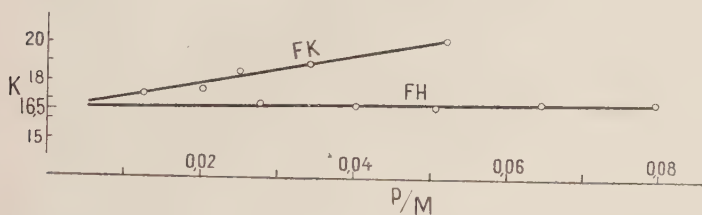


Fig. 23.

formule double, ce qui est inadmissible. On est donc conduit à rejeter la formule double.

La ligne abaissments moléculaires — concentrations est pratiquement droite, l'acide fluorhydrique se comporte donc normalement lorsque la concentration varie, c'est-à-dire comme les corps étudiés antérieurement ⁽¹⁾.

Technique. — Pour cette étude, on a préparé dans un flacon paraffiné, une solution d'acide fluorhydrique, par dilution de l'acide pur du commerce (Poulenc, R. P.). Cette solution a été titrée par la potasse, exempte de carbonate, en

⁽¹⁾ Certains auteurs (voir MELLOR et PASCAL, *loc. cit.*) admettent la formation d'ions complexes $(F^2H)^-$ dans les solutions concentrées de l'acide. Comme les deux ions $(F^2H)^-$ et H^+ produiraient le même abaissement que deux molécules (HF) , nos résultats ne permettent pas d'écarter l'hypothèse qu'il se forme une petite quantité d'ions $(F^2H)^-$ dans ces solutions.

présence de phénolphthaléine. Les solutions utilisées dans les mesures ont été préparées par pesées, dans une capsule en platine, de cette solution et d'eau.

L'appareil (fig. 5, p. 11) était paraffiné; l'intérieur de l'éprouvette et la partie du thermomètre plongeant dans la solution étaient recouverts, après chaque expérience, d'une nouvelle couche de paraffine. L'agitateur était en platine.

Fluorure neutre de potassium. — Les solutions de ce sel ont été préparées à partir d'acide fluorhydrique et de potasse. On a opéré comme avec l'acide.

Qu'il réponde à la formule simple FK ou à la formule double F^2K^2 , le fluorure neutre de potassium doit donner un K_0 voisin de 16,5, car seul l'ion F^- ou $(F^2)^=$ est différent des ions NO_3^- et K^+ contenus dans l'eutectique.

Nous avons calculé les abaisséments moléculaires dans les deux hypothèses (voir tableau p. 90).

A l'origine on obtient 16,5 avec la formule simple (fig. 23) et $16,5 \times 2$ pour la formule double. On obtiendrait $16,5 \times n$ pour la formule $(FK)^n$. La formule double doit donc être rejetée, ainsi que toute formule multiple; seule la formule simple FK est acceptable. Sous une autre forme nous résumerons les faits en disant que le fluorure de potassium se comporte comme le chlorure de potassium.

En conclusion, l'acide fluorhydrique répond à la formule FH, le fluorure neutre de potassium à la formule FK. La relation entre l'acide et le sel neutre apparaît donc comme normale.

Acide borique.

D'après sa conductibilité électrique l'acide borique est très faiblement dissocié. Dans l'eutectique glace — nitrate de potassium il doit donner, comme les électrolytes faibles, un abaissement moléculaire à l'origine voisin de la constante 16,5.

Les deux formules simples : BO^2H et BO^3H^3 et la formule double $\text{B}^2\text{O}^4\text{H}^2$ ont été proposées ⁽¹⁾.

Nous avons calculé les abaissements moléculaires correspondant à chacune de ces formules (voir p. 90).

Quand on adopte l'une ou l'autre des formules simples, les abaissements moléculaires sont très peu différents ; les lignes $K = f(p)$ sont pratiquement des droites donnant (nécessairement) à l'origine la même valeur 16,8. La figure 24 donne la courbe correspondant à la formule BO^3H^3 .

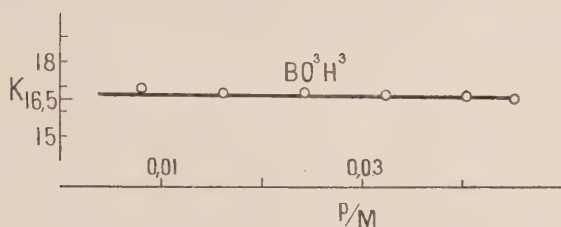


Fig. 24.

Avec la formule double on obtient $K_0 = 33,6$. On est donc conduit à rejeter la formule double et à adopter une formule simple, mais nos résultats ne permettent pas de choisir entre les deux formules BO^3H^3 et BO^2H ⁽²⁾. Plus généralement, la méthode ne permet pas de choisir entre deux formules dérivant l'une de l'autre par addition ou soustraction d'eau ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Voir PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 4, 580.

⁽²⁾ La neutralisation de l'acide borique, par une solution alcaline, a été suivie par différentes méthodes physiques ; elles montrent que l'acide borique se comporte comme un monoacide, mais comme le fait remarquer E. Cornec (*Ann. Chim. Phys.*, 30 (1913), 133) cela n'entraîne pas que sa formule soit BO^2H , les faits s'accordant aussi bien avec la formule BO^3H^3 si l'on admet que les deuxième et troisième acidités sont trop faibles pour pouvoir se manifester en solution.

⁽³⁾ Le cas est analogue à celui de l'hydratation des sels en solution. Ni la cryoscopie, ni la méthode des eutectiques ne permettent de conclure.

Acide dithionique, dithionates ⁽¹⁾.

L'analyse chimique donne pour les dithionates alcalins la formule $(\text{SO}^3\text{M})^n$; ils dérivent de l'acide $(\text{SO}^3\text{H})^n$. Comme aucun dithionate acide n'est connu, certains auteurs ⁽²⁾ ont adopté la formule la plus simple possible SO^3H ($n = 1$).

E. Cornec ⁽³⁾, ayant fait l'étude cryoscopique de l'acide et du sel de potassium, conclut à la formule double, généralement adoptée. Plus récemment, C. et R. Duval ⁽⁴⁾ arrivent à la même conclusion dans leur travail sur les cobaltipentamines.

Nous avons étudié l'acide dithionique, le dithionate de baryum et le dithionate de magnésium ⁽⁵⁾ dans l'eutectique glace-chlorure d'ammonium ⁽⁶⁾ (constante : 14,0).

Si l'acide répond à la formule simple SO^3H , il devra donner un abaissement moléculaire double (2×14); car dans cette hypothèse sa molécule renferme 2 ions différents de ceux qui sont contenus dans le sel de fond de l'eutectique. S'il répond à la formule double $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$ (3 ions), il devra donner un K_0 triple.

Si le dithionate de baryum et le dithionate de magnésium répondent aux formules $(\text{SO}^3)^2\text{Ba}$ et $(\text{SO}^3)^2\text{Mg}$, ils devront donner un K_0 voisin de 42 (3 ions); par contre, si leurs for-

⁽¹⁾ Etudié en commun avec J. Noël.

⁽²⁾ KOLBE, *J. prakt. Chem.*, **19** (1879), 485; KLÜSS, *Liebig's Ann.*, **246** (1888), 179; TRCY, *J. prakt. Chem.*, **31** (1885), 223.

⁽³⁾ E. CORNEC, *Ann. Chim. Phys.*, **30** (1913), 86.

⁽⁴⁾ C. et R. DUVAL, *Comptes rendus*, **191** (1930), 843.

⁽⁵⁾ Le dithionate de baryum, produit du commerce, a été purifié par recristallisation dans l'eau. L'acide a été préparé en décomposant à 0° le sel de baryum par la quantité calculée d'acide sulfurique; l'acide est séparé rapidement du précipité, par filtration sur la pâte à papier, puis titré volumétriquement par la potasse en présence de méthylorange. Le dithionate de magnésium a été mis à notre disposition par Schreiber; (voir *Ann. Chim.*, **1** (1934), 129).

⁽⁶⁾ Avec l'eutectique glace — NO^3K , les mesures ne sont pas possibles par suite de précipité; (probablement de dithionate de potassium).

mules : S^2O^6Ba et S^2O^6Mg (2 ions) dérivent de la formule double de l'acide, l'abaissement moléculaire limite ne devra être que de 28.

Les expériences conduisent aux abaissments moléculaires limites du tableau suivant, selon que l'on calcule les abaissments moléculaires à l'aide de la formule simple de l'acide et des formules $(SO^3)^2Ba$ et $(SO^3)^2Mg$ qui en dérivent, ou à l'aide de la formule double de l'acide et des formules correspondantes des sels (Voir les résultats expérimentaux p. 91 et les courbes $K = f(p)$ relatives aux formules $S^2O^6H^2$, S^2O^6Ba ou $(SO^3)^2Ba$ et S^2O^6Mg ou $(SO^3)^2Mg$ de la figure 25 ⁽¹⁾).

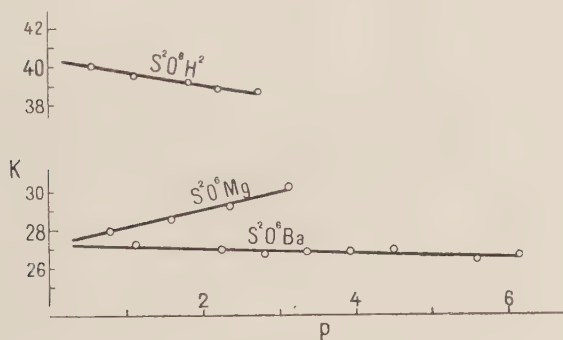


Fig. 25.

	Formule simple		Formule double	
	prévu	trouvé	prévu	trouvé
Acide dithionique. . . .	28	20	42	40,5
Dithionate de baryum . . .	42	27,3	28	27,3
Dithionate de magnésium .	42	27,3	28	27,3

Seules les valeurs de K_0 correspondant à la formule double $S^2O^6H^2$ de l'acide et aux formules S^2O^6Ba et S^2O^6Mg des

⁽¹⁾ Il n'a pas été possible de pousser les expériences au delà des concentrations inscrites, en raison de l'apparition d'une nouvelle phase solide (voir p. 74).

sels s'accordent avec celles prévues par la règle générale; nos résultats justifient donc l'emploi de ces formules.

Persulfates.

On a souvent discuté la formule de l'acide persulfurique : formule simple SO^4H , ou formule double $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$; mais on utilise généralement la formule double et l'on en fait dériver normalement les formules des sels.

Après avoir « fait la bibliographie complète de cet acide » Mme Raymonde Duval dit, dans une publication récente ⁽¹⁾, que « le poids moléculaire n'est pas connu avec certitude. Il y a autant d'arguments indirects en faveur de la formule SO^4H que de la formule $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$. Ils s'appuient, soit sur des mesures de cinétique de décomposition, soit sur des mesures de conductibilité, tout aussi contestables les unes que les autres. L'acide persulfurique s'écrit peut-être habituellement $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$, mais lorsqu'il est dissimulé dans le corps que nous avons préparé, nous sommes forcés de lui attribuer la formule simple ». (Le corps nouveau est un sulfate de cobalti-persulfatopentammine : $\text{SO}^{4''} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}^{4''}]$, H^2O).

Nous avons étudié le persulfate de sodium et celui d'ammonium dans l'eutectique glace — chlorure d'ammonium. (Il n'était pas possible, en raison d'une précipitation immédiate, d'opérer avec l'eutectique glace — nitrate de potassium).

Persulfate de sodium. — Pour éviter la décomposition, chaque solution, préparée à partir du sel pur ⁽²⁾ du com-

⁽¹⁾ Mme Raymonde DUVAL, *Ann. Chim.*, 48 (1932), 269.

⁽²⁾ Il ne renfermait pas de sulfate et titrait 98,8 o/o. Ebullition de la solution puis titrage de l'acide libéré par la réaction :



merce et d'eau glacée, était utilisée immédiatement; la mesure était terminée moins de 20 minutes après la dissolution.

Les expériences (voir tableau p. 91) conduisent à des abaissments moléculaires à l'origine qui sont : 21,6; $21,6 \times 2$; $21,6 \times 3$... suivant que l'on utilise la formule simple (fig. 26), double ou triple.

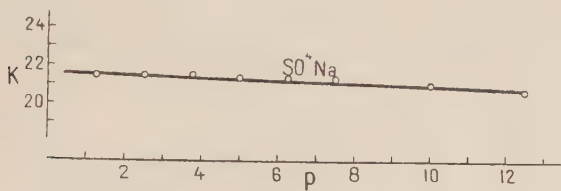


Fig. 26.

Le persulfate de sodium n'ayant pas d'ion commun avec le sel de fond et la constante de l'eutectique étant égale à 14, l'abaissement moléculaire à l'origine doit être égal à 14×2 ; 14×3 ; 14×4 ... suivant que la formule est simple (SO_4Na : 2 ions), double ($\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$: 3 ions) ou triple ($\text{S}_3\text{O}_{12}\text{Na}_3$: 4 ions)...

Pour la formule double seulement, le K_0 trouvé (43,2) s'accorde avec celui (42) prévu par la règle générale; il convient donc d'adopter cette formule.

Persulfate d'ammonium. — L'échantillon de sel « pur pour analyses » dont nous disposions ne titrant ⁽¹⁾ que 90,2 o/o, nous l'avons purifié en refroidissant, vers -10° , une solution saturée à la température ordinaire. La cristallisation est abondante; après séchage soigné entre doubles de papier filtre, le produit obtenu, qui ne renfermait plus de sulfate, titrait 99 o/o.

(¹) Sous atmosphère de gaz carbonique, on ajoute au sel un excès de solution titrée de sulfate ferreux, puis de l'eau bouillie chaude. L'excès de sulfate ferreux est titré en retour, à froid, par MnO_4K $n/10$.

L'étude de ce sel, faite dans l'eutectique glace — chlorure d'ammonium, avec les mêmes précautions que pour le sel de sodium, a fourni les valeurs rassemblées dans le tableau p. 91.

L'abaissement moléculaire à l'origine est : 7,0 ; 14,0 ; 21,0 suivant que l'on utilise les formules SO^4NH^4 ; $\text{S}^2\text{O}^8(\text{NH}^4)^2$; $\text{S}^3\text{O}^{12}(\text{NH}^4)^3$.

Quelle que soit la formule, l'abaissement moléculaire à l'origine doit être voisin de 14, puisque seul l'ion S^nO^{4n} n'existe pas dans le corps de fond. Les résultats ne sont donc compatibles qu'avec la formule double : $\text{S}^2\text{O}^8(\text{NH}^4)^2$.

Hypophosphates.

Pour l'acide hypophosphorique et ses sels alcalins, on a hésité longtemps entre les formules simples PO^3H^2 ; PO^3M^2 et les formules doubles $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$; $\text{P}^2\text{O}^6\text{M}^4$. Les formules simples ont été défendues en particulier par Rosenheim et ses élèves ⁽¹⁾ ; mais E. Cornec ⁽²⁾ a montré par l'examen critique des faits antérieurement connus, par la cryoscopie de l'acide et de ses sels de potassium et par la comparaison de la conductibilité des sels de sodium avec celle des pyrophosphates de sodium, que l'acide hypophosphorique et ses sels répondent à la formule double. Plus récemment, Ilse Müller ⁽³⁾ a cru devoir revenir sur la question ; cet auteur admet que l'acide est associé en solution aqueuse, mais que ses sels répondent à la formule simple. Pour l'acide, Rosenheim et Zilg ⁽⁴⁾ ont été conduits assez récemment à adopter

⁽¹⁾ ROSENHEIM STADLER JACOBSON, *Ber. D. Chem. Ges.*, **39** (1906), 2837 ; ROSENHEIM-PRITZ, *Id.*, **41** (1908), 2708 ; ROSENHEIM-PINSKER, *Id.*, **43** (1910), 2003.

⁽²⁾ E. CORNEC, *Comptes rendus*, **150** (1910), 108 ; *Ann. Chim. Phys.*, [8], **30** (1913), 103.

⁽³⁾ Ilse MÜLLER, *Z. Anorg. Ch.*, **96** (1916), 29.

⁽⁴⁾ ROSENHEIM, Zilg. *Z. Phys. Chem.*, **139** (1928), 12.

la formule double à la suite d'une étude sur la vitesse de décomposition, en milieu acide, de l'acide hypophosphorique en acide orthophosphorique et acide phosphoreux.

Pour vérifier la formule des hypophosphates, nous avons étudié l'hypophosphate neutre de potassium et l'hypophosphate acide de sodium dans l'eutectique glace — nitrate de potassium.

Le sel neutre de potassium nous a été fourni par Selva ⁽¹⁾. Le sel acide de sodium a été obtenu à partir de l'acide, préparé selon le procédé de J. Cavalier et E. Cornec ⁽²⁾. Comme l'hypophosphate neutre de potassium a l'ion K^+ commun avec le sel de fond de l'eutectique, son abaissement moléculaire à l'origine doit être voisin de la constante 16,5, quelle que soit sa formule. D'après nos mesures (tableau p. 91) l'abaissement moléculaire limite est 8,9, si la formule est simple : PO^4K^2 ; il est 17,8 si la formule est double : $P^2O^6K^4$. Il n'est donc pas possible de retenir la formule simple.

Si l'hypophosphate acide de sodium avait la formule simple PO^3HNa , il devrait donner un abaissement moléculaire à l'origine voisin de $2 \times 16,5$, puisque sa molécule renfermerait 2 ions $(PO^4H)^-$ et Na^+ , différant de ceux contenus dans le nitrate de potassium ; (l'hydrogène devant rester lié à l'ion complexe, comme on l'a vu plus haut pour divers sels acides). S'il avait la formule double $(P^2O^6H^2)Na$ (3 ions), il devrait donner un K_0 voisin de 49,5. Nos mesures conduisent à $K_0 = 24,7$ pour la formule simple et $K_0 = 49,4$ pour la formule double ; il est donc nécessaire d'adopter la formule double $(P^2O^6H^2)Na^2$.

Au cours de notre travail deux études ont paru sur les

(¹) Il a été préparé en partant d'une solution d'acide hypophosphorique et en ajoutant deux fois la quantité de potasse nécessaire pour produire le virage du paranitrophénol. La solution tiède est évaporée dans le vide et les cristaux obtenus sont séchés entre doubles de papier filtre.

(²) J. CAVALIER et E. CORNEC, *Bull. Soc. Chim.*, 5 (1909), 1058.

hypophosphates : mesures magnétiques de Bell et Sugden ⁽¹⁾ et mesures cryoscopiques (acide et sel acide de sodium) de Nylén et Stelling ⁽²⁾. Ces deux travaux conduisent également à l'adoption de la formule double.

Pyrosulfite de potassium.

On admet généralement, qu'en solution, les pyrosulfites alcalins : $S^2O_5M^2$, s'identifient avec les bisulfites : SO_3HM . Foerster, Brosche et Norberg-Schulz ⁽³⁾ ont fait assez récemment l'étude cryoscopique du pyrosulfite de sodium et du pyrosulfite de potassium en solution aqueuse. Ils trouvent que pour les solutions diluées, le facteur i de Van t'Hoff est plus grand que 3, valeur correspondant à $S^2O_5M^2$ totalement dissocié en $S^2O_5=$, M^+ et M^+ . Comme les valeurs de i , calculées en supposant que les pyrosulfites se transforment entièrement en bisulfites, sont voisines de celles des bicarbonates, les auteurs concluent que l'ion pyrosulfite est notablement hydrolysé suivant :



Nous nous sommes demandé si les pyrosulfites ne subsistent pas, au moins passagèrement, à basse température.

Dans ce cas, le sel de potassium, $S^2O_5K^2$, doit donner dans l'eutectique glace — nitrate de potassium, un abaissement moléculaire à l'origine voisin de la constante 16,5. L'abaissement moléculaire sera, au contraire, voisin du double de la constante, si le pyrosulfite est complètement décomposé en bisulfite ($[S^2O_5]K^2 + H^2O \rightarrow 2[SO_3H]K$).

La série d'expériences que nous avons faite (tableaux

⁽¹⁾ BELL et SUGDEN. *J. Chem. Soc.*, London (1933), 48.

⁽²⁾ NYLÉN et STELLING. *Z. anorg. Chem.*, **212** (1933), 177.

⁽³⁾ FOERSTER, BROSCHE, NORBERG-SCHULZ. *Z. physik. Chem.*, **110** (1924), 494.

p. 91) ayant donné $K_0 = 33,6$, nous devons conclure à une décomposition pratiquement totale du pyrosulfite.

En toute rigueur, cette conclusion n'est exacte pour chaque expérience, qu'à partir du moment où l'on a déterminé l'abaissement (disparition de la glace) : soit une vingtaine de minutes après le début de l'expérience. Nous croyons

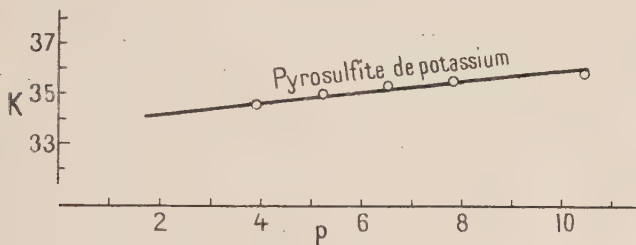


Fig. 27.

qu'elle est valable dès la dissolution du sel, en raison du mode expérimental adopté.

Pour chaque mesure, le pyrosulfite est ajouté sous forme solide à l'eutectique en fusion ; la période de refroidissement rapide, due à la dissolution, dure moins de cinq minutes ; ensuite la partie de la courbe de réchauffement, correspondant à la fusion lente de la glace, est absolument normale, (pratiquement rectiligne).

Espérant que l'hydrolyse serait suffisamment ralentie à des températures beaucoup plus basses, nous avons fait une seconde série de mesures, en travaillant avec l'eutectique glace — chlorure d'ammonium qui fond à $-15^{\circ}44$. L'abaissement moléculaire limite doit être voisin de $14 \times 3 = 42$ ou de $14 \times 4 = 56$ suivant que le pyrosulfite de potassium se dissout sans décomposition, ou qu'il est complètement hydrolysé. L'expérience (tableau p. 91) ⁽¹⁾ nous a donné $K_0 = 56,8$; la conclusion précédente n'est donc pas modifiée.

(1) Le meilleur échantillon de pyrosulfite que nous ayons eu à notre disposition ne titrait que 95,9 o/o, le reste était du sulfate de potas-

Hydrosulfite de sodium.

Schützenberger⁽¹⁾, qui découvre l'hydrosulfite de sodium, lui donne la formule SO^2HNa .

Pour Bernthsen⁽²⁾ le sel ne renferme pas d'hydrogène, sa formule est SO^2Na ou $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2$. Après une assez longue polémique⁽³⁾ les deux savants maintiennent leurs conclusions.

Moissan⁽⁴⁾, en préparant l'hydrosulfite de potassium et celui de sodium par la réaction de voie sèche :



donne raison à Bernthsen.

L'étude des solutions aqueuses (conductibilité, cryoscopie et comparaison des valeurs de i), conduit K. Jellinek⁽⁵⁾ à rejeter la formule simple SO^2Na . Maintenant, l'emploi de la formule double est général.

Les solutions d'hydrosulfite se transforment lentement à l'abri de l'oxygène. D'après K. et E. Jellinek⁽⁶⁾, qui ont étudié le phénomène à 60°, il s'agit d'une formation de pyrosulfite et d'hyposulfite suivant : $2\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2 \rightarrow \text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + \text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$, ou mieux :



puisque nous avons vu que le pyrosulfite ne subsiste pas en solution.

sium. Les abaissements observés ont été corrigés en conséquence. — On a tenu compte également, pour l'établissement des tableaux p. 91, de l'eau consommée par l'hydrolyse; cette seconde correction, qui affecte les abaissements moléculaires, n'affecte pas leur valeur à l'origine.

(1) SCHÜTZENBERGER, *Comptes rendus*, 69 (1869), 196; *Ann. chim. phys.* [4], 20 (1870), 351.

(2) BERNTHSEN, *Liebigs Ann.*, 208 (1881), 142.

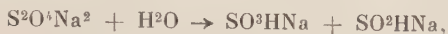
(3) SCHÜTZENBERGER, *Comptes rendus*, 92 (1881), 875; 93 (1881), 151; BERNTHSEN, *Comptes rendus*, 93 (1881), 74; 93 (1881), 412.

(4) MOISSAN, *Comptes rendus*, 135 (1902), 647.

(5) K. JELLINEK, *Z. anorg. Chem.*, 70 (1911), 115.

(6) K. et E. JELLINEK, *Z. physik. Chem.*, 93 (1919), 325.

Il y a lieu de remarquer que ces auteurs ne parlent pas de la réaction d'hydrolyse, avec formation de sulfite acide et de sulfoxylate acide :



indiquée antérieurement par Baumann Thesmar et Frossard, à la suite de l'obtention de la combinaison bien cristallisée :



L'hydrosulfite de sodium commercial, dont nous disposions titrait (²) 92,8 o/o ; après purification par la méthode de Jellinek (³), le titre ne s'est élevé qu'à 93,8 o/o ; par suite, les nombres indiqués plus loin (p. 92) n'ont qu'une valeur relative, mais ceci ne peut modifier nos conclusions. (K. Jellinek a obtenu un échantillon à 98,7 o/o et un autre à 97,5 o/o dont le titre était tombé à 94,1 o/o au bout de dix jours).

Nous avons travaillé avec l'eutectique glace — nitrate de potassium en opérant sous une atmosphère d'azote. L'hydrosulfite est ajouté, à l'état solide, à l'eutectique en fusion ; on fait une série de mesures de l'abaissement. L'abaissement croît avec le temps (t), mais assez lentement pour que l'on puisse déterminer, sans difficulté, sa valeur au temps initial, Δ_i . On détermine le lendemain l'abaissement final, Δ_f , et l'on vérifie qu'il ne varie plus. (Exemple : solution à 3 g. 75 de sel pour 100 g, d'eau t : 36 minutes, $\Delta = 1^{\circ}024$; $t = 160$ minutes, $\Delta = 1^{\circ}052$; $t = 196$ minutes, $\Delta = 1^{\circ}064$; $t = 348$ minutes, $\Delta = 1^{\circ}124$; d'où $\Delta_i = 1^{\circ}013$; on a trouvé $\Delta_f = 1^{\circ}187$).

De l'ensemble des mesures (tableau, p. 92), on déduit (fig. 28, courbe 1) que pour le sel non transformé, l'abaissement moléculaire à l'origine est pratiquement égal à

(¹) BAUMANN THESMAR et FROSSARD, *Rev. gén. matières colorantes*, 8 (1904), 353 ; voir aussi PRUDHOMME ; *Id.*, 9 (1905), 1 et COPEAUX et PERPÉROT. *Chimie minérale*, (Armand Colin), 1, 124.

(²) Dosage suivant la méthode de BOSCHARD-GROB. *Chem. Ztg.*, 37 (1913), 423 et 427.

(³) K. JELLINECK, *Z. anorg. Chem.*, 70 (1911), 115.

$16 \times 3 = 49,5$, valeur calculée pour $S^2O^4Na^2$. (L'utilisation de la formule simple SO^2Na donnerait $K_0 = 24,7$, ce qui est inadmissible, puisque la valeur prévue pour cette formule est de $16,5 \times 2 = 33$).

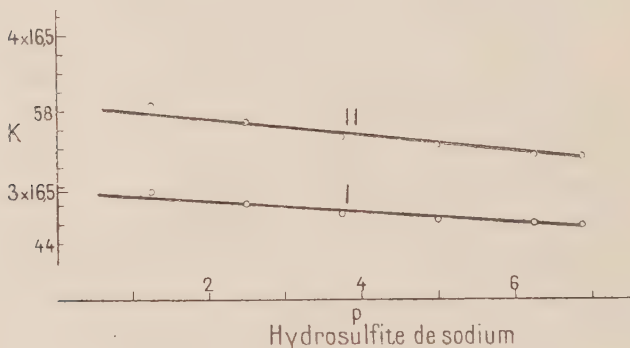
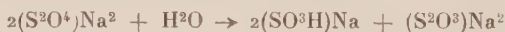
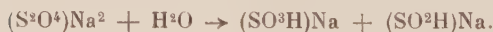


Fig. 28.

Après transformation complète, l'abaissement moléculaire à l'origine doit être voisin de $\frac{1}{2} (7 \times 16,5) = 57,8$, ou de $4 \times 16,5 = 66$, suivant que l'hydrolyse s'est effectuée selon l'une ou l'autre des formules suivantes :



ou :



Les expériences conduisent à environ 58,5 (fig. 28, courbe II) ; il y a lieu d'admettre qu'en l'absence d'oxygène, l'hydrosulfite de sodium se transforme suivant la première réaction, réaction indiquée par K. et E. Jellinek.

TROISIÈME PARTIE

I. — Etude de quelques anomalies.

Dans tous les cas examinés jusqu'ici, les abaissements moléculaires des substances ajoutées aux eutectiques varient d'une manière sensiblement linéaire en fonction de la concentration, rapportée à une masse constante d'eau. Il est probable, comme nous l'avons dit, que dans certains cas (acides faibles, bases faibles, sels acides), les lignes $K = f(p)$ ou $K f\left(\frac{p}{M}\right)$ se relèvent franchement en se rapprochant de l'axe des K , mais cela a lieu seulement dans la zone des faibles concentrations où les valeurs des abaissements moléculaires, déterminées par notre méthode de précision moyenne, sont tout à fait incertaines.

Il nous reste à exposer et à interpréter quelques cas, constituant de véritables anomalies et caractérisés par des lignes $K = f(p)$ fortement incurvées dans la région des concentrations moyennes.

Acide sulfurique et bisulfates.

Acide. — L'acide sulfurique se comporte normalement dans l'eutectique glace — sulfate de potassium; la ligne $K = f\left(\frac{p}{M}\right)$ est une droite (fig. 29, a).

Le plus simple est de supposer l'acide complètement ionisé en $\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}^+$; seuls les deux ions H^+ agissent; l'abaissement moléculaire à l'origine, 36, est double de la constante de l'eutectique.

Si cette explication était exacte, l'étude de l'acide dans les eutectiques glace — nitrate de potassium et glace — chlorure

d'ammonium devrait conduire à des droites et à des abaissements moléculaires à l'origine triples des constantes; (respectivement $16,5 \times 3 = 49,5$ et $14 \times 3 = 42$). L'étude expérimentale nous a donné au contraire, dans les deux cas, des courbes fortement incurvées (fig. 29, *b* et *c* ⁽¹⁾).

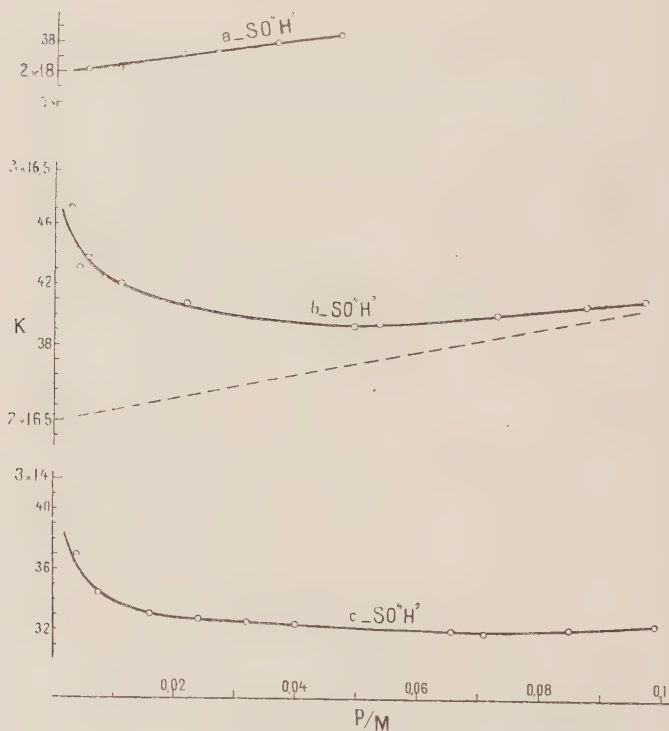


Fig. 29.

Nous croyons que les faits doivent être interprétés de la manière suivante. L'acide sulfurique est totalement ionisé en H^+ et SO^4H^- . L'ion complexe se dissocie partiellement en $SO^4=$ et H^+ et d'autant plus que la concentration est moins

(¹) Courbe *c* ; étudiée en commun avec J. NOËL.

dre. C'est à cette seconde dissociation progressive qu'est due l'anomalie. Vers les grandes concentrations il y a surtout des ions H^+ et SO^4H^- , l'abaissement moléculaire est supérieur, mais pas très éloigné du double de la constante; quand les solutions deviennent très diluées, l'abaissement moléculaire doit tendre vers le triple de la constante; il paraît bien en être ainsi.

La courbe relative à l'eutectique glace — nitrate de potassium présente un minimum. Ceci ne surprend pas, si l'on

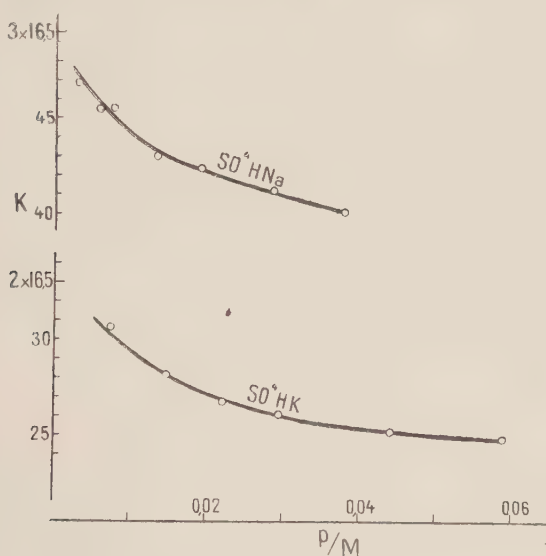


Fig. 30.

admet que la droite qui correspondrait à l'acide sulfurique ionisé totalement, mais uniquement en H^+ et SO^4H^- , aurait une inclinaison analogue à celle tracée en pointillé (fig. 29, *b*).

Revenons maintenant à l'eutectique glace — sulfate de potassium. L'acide sulfurique y est totalement ionisé en H^+ et SO^4H^- , mais les ions SO^4H^- provenant du sel de fond entra-

vent, d'une manière pratiquement complète, la seconde dissociation. Il n'y a plus d'anomalie. L'abaissement moléculaire à l'origine est double de la constante puisque, ni l'ion H^+ , ni l'ion SO_4H^- n'existent dans le sel de fond.

Bisulfates. — Pour le bisulfate de potassium et le bisulfate de sodium, étudiés dans l'eutectique glace — nitrate de potassium, nous avons obtenu des courbes analogues à celle de l'acide sulfurique dans le même eutectique. La courbure est encore due à la dissociation progressive de l'ion SO_4H^- . A la limite il n'y a que des ions SO_4^{4-} , H^+ et K^+ ou SO_4^{4-} , H^- et Na^+ , les abaissements moléculaires doivent être l'un double et l'autre triple de la constante ; il paraît bien en être ainsi (fig. 30).

Le bisulfate de potassium doit se comporter d'une manière normale dans l'eutectique ternaire glace — nitrate de potassium — sulfate de potassium, car les ions SO_4^{4-} provenant de l'un des sels de fond entravent la dissociation de l'ion SO_4H^- . L'étude expérimentale a effectivement conduit à une droite et à un abaissement moléculaire-limite sensiblement égal à la constante de l'eutectique ⁽¹⁾.

Sulfates de métaux bivalents.

Sulfate de magnésium. — Le sulfate de magnésium se comporte d'une manière anormale dans l'eutectique glace — nitrate de potassium (fig. 31, *a*) et dans l'eutectique glace — ferricyanure de potassium (fig. 31, *b* ⁽²⁾) ; dans les deux cas les lignes $K = f(p)$ sont fortement incurvées. Il se comporte au contraire d'une manière normale dans l'eutectique glace — sulfate de potassium (fig. 31, *c*).

⁽¹⁾ Les faits relatifs aux bisulfates peuvent aussi s'interpréter qualitativement en admettant que ces sels sont totalement décomposés par l'eau, en acide sulfurique et sulfate neutre ; mais les abaissements observés ne s'accordent avec les abaissements calculés que pour le bisulfate de potassium dans l'eutectique ternaire.

⁽²⁾ Étudié en commun avec M. Lehné,

L'interprétation de ces faits est suggérée par les hypothèses faites pour expliquer les résultats de la cryoscopie. On sait que le sulfate de magnésium donne, sauf en solutions très étendues, des abaissements moléculaires anormalement faibles, se rapprochant de ceux des non-électrolytes. Raoult ⁽¹⁾ admet qu'à côté de l'ionisation, il y a soudure des molécules deux à deux.

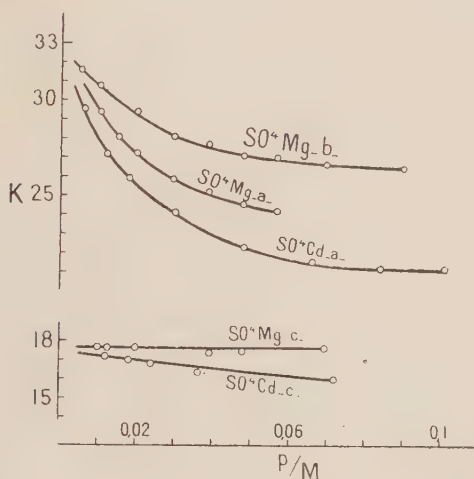


Fig. 31.

Nous admettrons que le sulfate de magnésium est décomposé en Mg^{++} et $[(SO^4)^2Mg]^=$ et que l'ion complexe s'ionise progressivement en $SO^4=$, $SO^4=$ et Mg^{++} , à mesure que la dilution augmente, d'où l'anomalie observée pour les eutectiques glace — NO^3K et glace — $Fe(CN)^6K^3$. Dans l'eutectique glace — SO^4K^2 les ions $SO^4=$ du sulfate de fond empêchent la seconde dissociation ; il n'y a plus d'anomalie.

L'abaissement moléculaire à l'origine (rapporté à la formule SO^4Mg) est bien sensiblement double de la constante

⁽¹⁾ Cf. RAOULT, *Cryoscopie*, collection *Scientia*, n° 13, 1901, p. 93.

pour les deux premiers eutectiques et pratiquement égal à la constante pour le dernier.

Sulfate de manganèse. — L'étude de ce sel dans l'eutectique glace — nitrate de potassium a été faite, mais dans un tout autre but, au même laboratoire par F. Hammel. Il présente la même anomalie que le sulfate de magnésium; le phénomène est plus net, car l'abaissement est plus faible à égalité de concentration moléculaire.

Sulfate de cadmium. — L'anomalie est encore plus accentuée pour le sulfate de cadmium dans l'eutectique glace — nitrate de potassium (fig. 31, a); mais avec l'eutectique glace — sulfate de potassium on n'observe plus d'anomalie. L'explication est la même que pour le sulfate de magnésium.

Nous pensons que le phénomène est général, quoique des essais faits avec les sulfates des métaux bivalents : Cobalt, Nickel, Cuivre et Zinc n'aient pas été concluants, en raison des solubilités trop faibles de ces sels dans les eutectiques.

Fluorure acide de potassium et neutralisation de l'acide fluorhydrique.

Fluorure acide. — L'étude a été faite dans l'eutectique glace — nitrate de potassium. Les solutions ont été préparées à partir d'acide fluorhydrique et de potasse. Comme pour l'acide, les récipients et le thermomètre étaient paraffinés avant chaque mesure.

Si le fluorure acide, FK, FH, est ionisé en $(F^2H)^-$ et K^+ il doit donner pour $K = f\left(\frac{P}{M}\right)$ une droite et à l'origine un abaissement moléculaire pratiquement égal à la constante de l'eutectique.

On peut supposer, au contraire, que ce sel est complètement décomposé par l'eau en acide et sel neutre. Dans ce cas on doit encore obtenir une droite, puisque chacun de ces corps a donné une droite (voir p. 43); mais l'abaissement molé-

culaire à l'origine doit être égal au double de la constante.

L'étude expérimentale a conduit à la courbe représentée en trait plein (fig. 32).

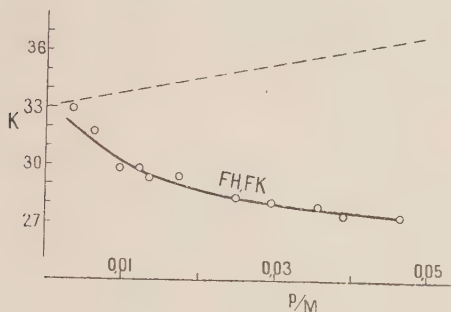


Fig. 32.

L'anomalie peut s'expliquer ainsi : le fluorure acide est ionisé en K^+ et $(F^2H)^-$; lorsque la concentration diminue, les ions complexes se dissocient graduellement en molécules FH et en ions F^- . A la limite il n'y a plus d'ions complexes, l'abaissement moléculaire à l'origine est sensiblement double de la constante ⁽¹⁾. La droite en trait interrompu correspondrait à la décomposition complète du sel acide, en acide et sel neutre.

Neutralisation de l'acide ⁽²⁾. — Si les solutions de fluo-

⁽¹⁾ Il serait logique d'admettre que les abaissments moléculaires soient plus grands en solutions très diluées, par suite de la dissociation de l'acide faible FH ; mais ceci échappe à la vérification expérimentale, par notre méthode ; car on n'obtient plus alors qu'une indication de l'ordre de grandeur de l'abaissement moléculaire.

⁽²⁾ On cite encore parfois dans les traités de Chimie (voir *Traité de Chimie minérale* de Pascal, 1 (1931) ; article de Damiens, 468) le travail de Pellini et Pegoraro, (*Z. Elektrochemie*, 13 (1907), p. 621) comme montrant le caractère diacide de l'acide fluorhydrique. Pellini et Pegoraro ont suivi la neutralisation de l'acide fluorhydrique par des bases : NaOH, KOH, NH_4OH , à l'aide de la conductibilité électrique. Leurs courbes présentent des brisures pour les sels neutres et des minima pour les fluorures acides. Les auteurs en avaient conclu que l'acide est bibasique, mais en reprenant le travail à différentes dilutions, ils ont vu que la position du minimum variait avec la concentration ; elle ne correspondait au fluorure acide que pour une concentration déterminée qui était, par hasard, celle de leurs premières

ture acide de potassium renferment, comme nous l'avons admis, des ions complexes en quantité notable, on devra le voir en suivant la neutralisation progressive de l'acide par la potasse. Nous avons employé la méthode cryoscopique de E. Cornec ⁽¹⁾. Le travail a été fait avec un appareil entièrement paraffiné.

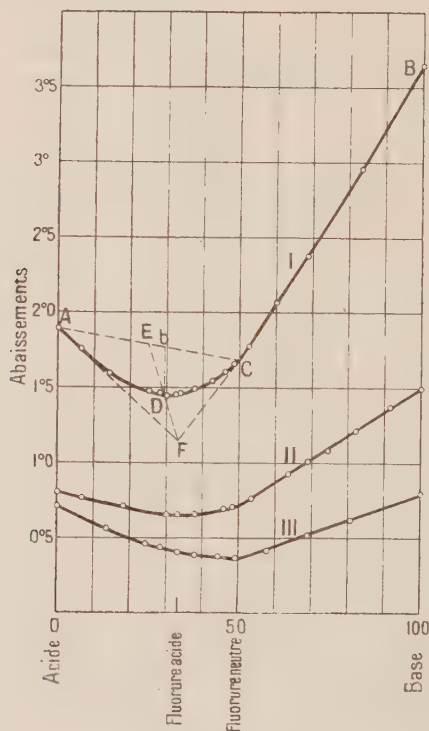


Fig. 33.

On mélange en proportions variables des solutions équimoléculaires d'acide, x cm³, et de potasse (100- x) cm³; on

mesures (voir Bruni, *Z. physik. Chem.*, **69** (1909), p. 72). Des phénomènes analogues sont connus pour d'autres acides monobasiques (Bruni, *Z. Elektrochemie*, **14** (1908), 701, 729, 823).

(¹) E. CORNEC, *Ann. Chim. Phys.*, **29** (1913), 490.

mesure l'abaissement cryoscopique, Δ , de chaque mélange ; on porte x en abscisses, Δ en ordonnées.

La courbe I (fig. 33) correspond à des solutions à 0,976 mol.-g. par litre. S'il s'agissait d'un simple phénomène de neutralisation, on aurait obtenu, comme dans les nombreux exemples étudiés par E. Cornec, une courbe en forme de V, voisine de A C B, ayant ses deux branches presque rectilignes.

La courbure de la partie ADC met en évidence une réaction limitée entre l'acide et le sel neutre. Elle s'accorde avec la formation de fluorure acide (F^2H)K.

L'écart cryoscopique (¹), bD , est maximum pour la solution D ($x = 29,5$) plus riche en acide que le fluorure acide ($x = 33,3$), ce qui est normal, puisque toutes les solutions représentées par la courbe ADC peuvent être regardées comme provenant du mélange d'une solution d'acide et d'une solution de fluorure neutre de titre moléculaire moitié moindre.

La ligne brisée AFC est voisine de celle qui correspondrait à la formation, en solution, de (F^2H)K, par réaction complète de FH sur FK.

En travaillant avec des solutions plus diluées (acide et base à 0,425 mol.-g. par litre ; courbe II) la courbure entre l'acide et le sel neutre s'atténue, mais la brisure caractérisant le sel neutre s'accentue.

La courbe III correspond à l'abaissement du point d'eutexie glace — nitrate de potassium par des mélanges de solutions d'acide fluorhydrique et de potasse à 0,404 mol.-g. par litre.

Acide phosphorique.

En étudiant l'acide phosphorique dans l'eutectique glace — nitrate de potassium, nous avons obtenu une ligne abaissements moléculaires — concentrations très fortement

(¹) Voir E. CORNEC et G. URBAIN, *Comptes rendus*, 158 (1914), 1118 ; *Bull. Soc. Chim.*, [4], 25 (1919), p. 135.

incurvée (fig. 34). La courbe se relève si rapidement, en se rapprochant de l'axe des K, qu'il n'est plus possible de déterminer la valeur de K_e . Cette valeur paraît être au moins double de la constante de l'eutectique (16,5).

Pour les solutions concentrées (depuis 0,4 mol.-g. jusqu'à la dernière mesure: 2,1 mol.-g. pour 1 litre d'eau) l'abaissement moléculaire varie peu. Il est voisin de 20, donc pas très éloigné de la constante de l'eutectique.

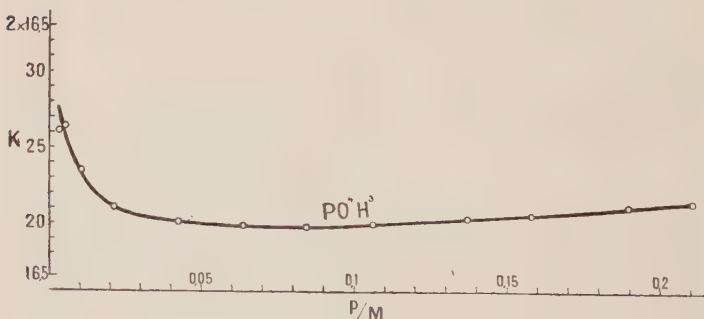


Fig. 34.

Pour expliquer ces faits, il nous semble que l'on doit admettre que les solutions concentrées d'acide phosphorique renferment surtout des molécules PO^3H^3 et que, par dilution, la dissociation progressive en $(\text{PO}^3\text{H}^2) = \text{et H}^+$, n'augmente rapidement qu'au delà d'une demie mol.-g. par litre. L'acide phosphorique se placerait ainsi entre les acides faibles et les acides forts.

Sels de cadmium et sels de mercure.

On a vu précédemment (p. 21) que les chlorures de magnésium, de manganèse, de cuivre bivalent et de cobalt bivalent se comportent normalement dans l'eutectique glace-nitrate de potassium; les lignes $K = f\left(\frac{P}{M}\right)$ sont

sensiblement des droites. Le chlorure de cadmium se comporte, au contraire, d'une manière tout à fait anormale (fig. 35); à l'origine, l'abaissement moléculaire paraît bien être triple de la constante de l'eutectique; mais les valeurs diminuent très rapidement, lorsque la concentration augmente.

Le phénomène est plus accentué pour le bromure et surtout pour l'iodure de cadmium. Dans ce dernier cas on

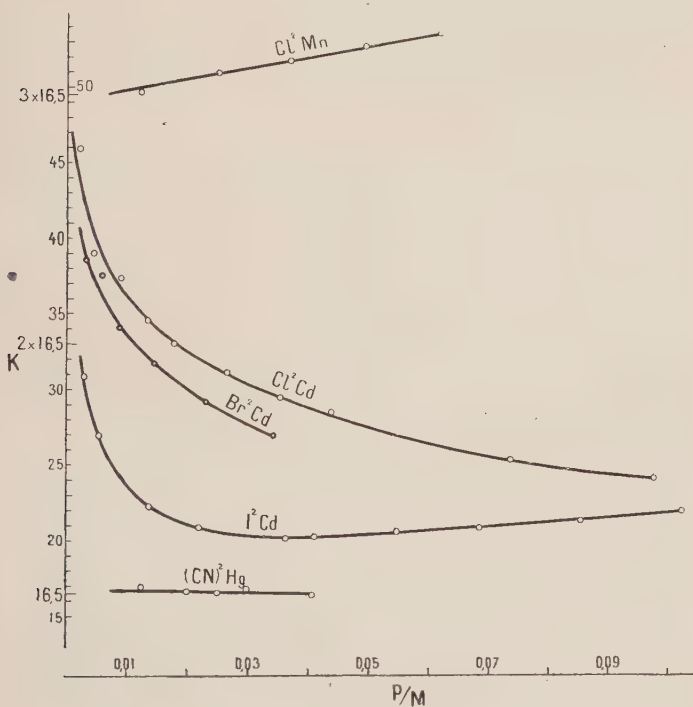


Fig. 35.

observe un minimum au delà duquel les abaissements moléculaires varient peu; ils ne sont pas, alors, très éloignés de la constante de l'eutectique (20,2 au minimum; constante 16,5).

L'anomalie de l'iodure de cadmium peut s'expliquer par la dissociation progressive, par dilution, de l'ion complexe $(\text{CdI}^4)^-$. Les solutions concentrées du sel renferment surtout $(\text{CdI}^4)^-$ et Cd^{++} ; par suite les abaisséments moléculaires, rapportés à CdI^2 , ne sont pas très éloignés de la constante. Par dilution l'ion complexe se dissocie rapidement en Cd^{++} et 4I^- à partir de 0,25 mol. de CdI^2 par litre d'eau; à la limite on n'aurait plus que les ions simples et l'abaissément moléculaire serait triple de la constante.

Cette interprétation nous paraît la plus vraisemblable, mais elle n'est pas la seule possible. On peut supposer que l'ion complexe qui se dissocie est non pas $(\text{CdI}^4)^-$ mais $(\text{CdI}^3)^-$, ou admettre, au contraire, que les solutions concentrées d'iodure de cadmium renferment surtout des molécules entières CdI^2 et qu'il y a, par dilution, dissociation progressive en ions simples Cd^{++} et 2I^- .

Les mêmes interprétations peuvent s'appliquer au brome et au chlorure. Si l'on admet la présence d'ions complexes, et il semble difficile de ne pas le faire, il n'est pas certain que ce soient des ions analogues qui interviennent dans les trois cas, en raison des résultats obtenus dans l'étude de la formation de sels doubles de cadmium en solution ⁽¹⁾.

Sels de mercure. — Nous avons étudié le chlorure mercurique et le cyanure mercurique dans l'eutectique glace — nitrate de potassium.

Pour le chlorure, la solubilité n'a pas permis de dépasser 0,03 comme abaissément, par suite les abaisséments moléculaires ne sont connus qu'avec une faible précision, mais il est clair qu'ils sont à peu près constants et voisins de la constante de l'eutectique.

⁽¹⁾ Voir E. CORNEC et G. URBAIN, *Bull. Soc. Chim.*, 25 (1919) 137 et 215; BOURION et ROUYER, *Ann. Chim.*, 10 (1928), 234; CHAUVENET, P. JOB, G. URBAIN, *Comptes rendus*, 171 (1920), 855; P. JOB, *Ann. Chim.*, 9, (1928), p. 135.

La solubilité, plus grande, du cyanure mercurique dans l'eutectique glace — nitrate de potassium a permis d'observer des abaissements jusqu'à 0°7. Les résultats sont analogues, mais plus nets que pour le chlorure. Les abaissements moléculaires sont pratiquement indépendants de la concentration et égaux à la constante de l'eutectique (courbe fig. 35).

Nos résultats, pris isolément, peuvent s'expliquer de plusieurs manières : 1° Le cyanure mercurique $[\text{Hg}(\text{CN})_2]^2$ est complètement ionisé en $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^-$ et Hg^{++} , l'ion complexe ne se dissocie pas sensiblement, même en solution diluée. 2° La formule du sel est $[\text{Hg}(\text{CN})_2]^3$, il donne deux ions $[\text{Hg}(\text{CN})_3]^-$ et un ion Hg^{++} . 3° Le cyanure mercurique n'est pratiquement pas ionisé, il se conduit comme un non-électrolyte de formule $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Si l'on tient compte des mesures de conductibilité électrique et des réactions chimiques, la dernière interprétation s'impose, au moins pour le cyanure mercurique.

II. — Eutectiques de sels hydratés.

Lorsque le sel de fond d'un eutectique binaire est hydraté, on peut encore déterminer l'abaissement moléculaire à l'origine d'un corps ajouté, sans modifier la méthode expérimentale, à la double condition de peser toutes les substances mises en œuvre et de connaître la composition de l'eutectique.

Considérons par exemple l'eutectique glace — sel de Glauber ($F = -1^{\circ}14$) dont la composition est : Eau : 100 ; SO_4Na^2 : 3,94 (a) (1). On part d'un mélange : Eau : 100 g. SO_4Na^2 : R. g ; on ajoute p . g. du corps à étudier et l'on détermine l'abaissement Δ ; (p est, comme d'habitude, la masse de corps anhydre ajoutée : en ajoutant des substances hydratées on tient compte de l'eau d'hydratation pour que p

(1) A. CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, 12 (1929), 143.

et R soient rapportés à 100 g. d'eau). On porte Δ en abscisses et en ordonnées la valeur de l'expression : $\frac{\Delta}{p} \cdot M \cdot \frac{A - R}{A - a}$. (A est la masse de sulfate anhydre (78,84) qui, dans le sel de Glauber, correspond à 100 g. d'eau ; M, la masse moléculaire de la substance ajoutée).

Le calcul montre que les points correspondant à une série de mesures, où p et R peuvent varier, appartiennent à une courbe unique. Cette courbe prolongée donne, sur l'axe des ordonnées, l'abaissement moléculaire à l'origine (K_0) de la substance étudiée.

On a obtenu :

	$\overline{K_0}$		$\overline{K_0}$
NO^3Na	18,4	SO^4K^2	$36,8 = 2 \times 18,4$
$\text{Fe}(\text{CN})^6\text{Na}^4$. . .	18,8	NO^3K	$36,5 = 2 \times 18,3$

La règle générale, relative aux abaissments moléculaires à l'origine, s'applique donc à l'eutectique binaire glace — sel de Glauber. Il y a lieu de penser qu'elle s'applique à tous les eutectiques de sels hydratés, ceux-ci renfermant en général moins d'eau que le sel de Glauber.

Il importe de remarquer que dans le cas des eutectiques de sels hydratés, il n'est pas possible de déterminer simplement les courbes abaissments moléculaires — concentrations ; c'est surtout pour cette raison que nous n'avons employé, dans notre travail, que des eutectiques dont le ou les sels de fond sont anhydres.

III. — Exceptions.

Pour tous les exemples étudiés dans ce travail, l'abaissement de température d'eutexie produit par p g. de substance ajoutée, est indépendant de la quantité de sel de fond de l'eutectique. Il n'en est pas de même, si le sel ajouté forme des cristaux mixtes avec le sel de fond. Par exemple,

dans le cas de l'eutectique glace — chlorure de potassium ($F = -10^{\circ}72$), l'addition de 16 g. de bromure de potassium entraîne un abaissement de $2^{\circ}63$ ou de $2^{\circ}37$, suivant que l'on part de 100 g. d'eau et de 30 g. de chlorure de potassium, ou de 100 g. d'eau et de 50 g. de chlorure de potassium.

Dans certains cas, il peut même arriver que l'addition d'un sel entraîne une *élévation* de la température d'eutexie, au lieu d'un abaissement.

La règle de l'abaissement des points d'eutexie est en défaut chaque fois que le sel ajouté donne des cristaux mixtes avec le sel de fond de l'eutectique.

Remarque. — On peut objecter que dans les exemples étudiés, les cristaux mixtes, s'il en existe, n'ont pas eu le temps de se former, en raison du procédé par dissolution (voir p. 7) généralement employé. On sait par exemple que le nitrate d'ammonium et le nitrate de potassium donnent, en présence d'eau, deux séries de cristaux mixtes ⁽¹⁾; or le nitrate d'ammonium ajouté à l'eutectique glace — NO^3K suit bien la règle générale. L'abaissement pour *p. g.* de nitrate d'ammonium est indépendant de l'excès de nitrate de potassium. Pensant que les cristaux mixtes ne se formaient que lentement, nous avons repris plusieurs fois les mesures, sur la même solution, en la réchauffant jusqu'à complète dissolution du sel de fond; mais là encore nous n'avons pu observer de variation sensible de l'abaissement. Dans la région des concentrations étudiées tout se passe donc, pratiquement, comme s'il n'y avait pas de cristaux mixtes.

Des vérifications analogues ont été faites chaque fois que l'on pouvait craindre l'intervention de cristaux mixtes.

⁽¹⁾ Voir JÄNECKE, *Z. angew. Chem.*, **41** (1928), 918.

IV. — Apparition de nouvelles phases solides. Détermination de la composition des eutectiques.

Une solution étant en équilibre avec de la glace et un sel S_1 , on observe un abaissement de la température d'eutexie chaque fois que l'on fait une addition d'un sel S_2 ; le phénomène est représenté par une courbe régulière AB (fig. 36). Il arrive toujours un moment où apparaît une nouvelle phase solide X.

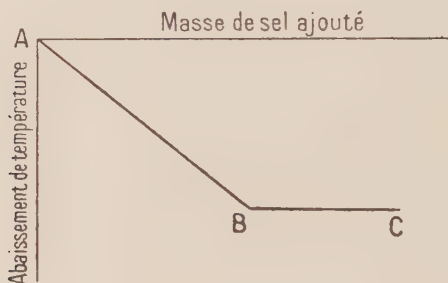


Fig. 36.

Lorsque les sels S_1 et S_2 ont un ion commun, l'apparition de la phase X coïncide avec le début d'un palier de température, BC, correspondant à un eutectique ternaire ou à un point de transition ternaire. La nouvelle phase solide peut être : soit le sel ajouté S_2 , soit un sel double, combinaison de S_1 et de S_2 , soit encore, si S_1 est hydraté, un hydrate plus pauvre de S_1 .

Dans les cas simples, il est aisé de reconnaître les eutectiques ternaires et même de déterminer leur composition.

Par exemple, en partant de l'eutectique glace — nitrate de potassium, on observe un palier, dès que l'on a ajouté 4 g. 5 de sulfate de potassium pour 100 g. d'eau. Inversement, partant de l'eutectique glace — sulfate de potassium, on

observe un palier exactement à la même température, dès que la quantité de nitrate de potassium ajoutée atteint 10 g. 3 pour 100 g. d'eau. Il existe donc un eutectique ternaire glace — NO^3K — SO^4K^2 ($F = -3^{\circ}32$) dont la composition est : $\text{H}^2\text{O} : 100$; $\text{NO}^3\text{K} : 10,3$; $\text{SO}^4\text{K}^2 : 4,5$.

Le procédé s'applique également, lorsque l'un des sels, ou les deux, S_1 et S_2 , sont hydratés, à la seule condition de partir d'un ou de deux ensembles de compositions connues.

Par exemple, l'addition de sulfate de sodium à l'eutectique glace — sulfate de potassium, ou l'addition de sulfate de potassium à l'eutectique glace — sel de Glauber, conduit à un eutectique ternaire : glace — SO^4K^2 — SO^4Na^2 , $10\text{H}^2\text{O}$ fondant à $-2^{\circ}70$ ⁽¹⁾. Pour atteindre le palier, il faut ajouter dans le premier cas 5 g. 1 de sulfate de sodium pour 100 g. d'eau et dans le second cas 7 g. 5 de sulfate de potassium, lorsque l'on part de l'ensemble $\text{H}^2\text{O} : 100$ g. ; $\text{SO}^4\text{Na}^2 : 10$ g. Le calcul, algébrique ou graphique, donne la composition pondérale de l'eutectique ternaire : $\text{H}^2\text{O} : 100$; $\text{SO}^4\text{K}^2 : 8,0$; $\text{SO}^4\text{Na}^2 : 5,1$.

(Le procédé généralisé permet, en partant d'eutectiques ternaires, de trouver des eutectiques quaternaires et de déterminer leurs compositions).

Lorsque les sels S_1 et S_2 n'ont pas d'ion commun, on peut obtenir encore des paliers. C'est ce qui se produit par exemple, quand on ajoute du sulfate de sodium à l'eutectique glace — NO^3K , ou du nitrate de potassium à l'eutectique glace — SO^4Na^2 , $10\text{H}^2\text{O}$. Les températures des deux paliers sont les mêmes ; il existe donc un eutectique ternaire glace — NO^3K — SO^4Na^2 , $10\text{H}^2\text{O}$ ($F = -4^{\circ}80$) ; on a déterminé sa composition comme pour l'exemple précédent.

Au lieu d'un palier on peut obtenir une courbe descen-

⁽¹⁾ La glasérite ($\text{SO}^4\text{Na}^2, 3\text{SO}^4\text{K}^2$) n'intervient pas comme phase solide en même temps que la glace. Cornec et Krombach (*Ann. Chim.*, **12** (1929), 212), étudiant le système ternaire $\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{SO}^4\text{K}^2$, ont montré que ce sel double n'existe qu'aux températures supérieures à $+1^{\circ}8$.

dante B'C' comme sur la figure 37. C'est ce qui a lieu par exemple lorsque l'on ajoute du nitrate de sodium à l'eutectique glace — sulfate de potassium ; la nouvelle phase solide qui apparaît est le sel de Glauber, résultant de la double décomposition entre le sel de fond (SO^4K^2) et le sel ajouté (NO^3Na).

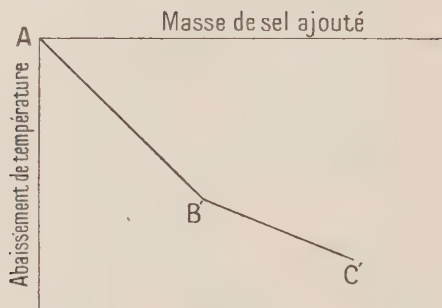


Fig. 37.

Nous avons obtenu des courbes du même type en travaillant avec l'eutectique glace — chlorure d'ammonium et en ajoutant du dithionate de baryum, du dithionate de magnésium ou de l'acide dithionique. Dans les trois cas il s'agit encore d'une double décomposition, mais plus compliquée ; la nouvelle phase solide n'est pas le dithionate d'ammonium, mais un sel double ; combinaison molécule à molécule de dithionate d'ammonium et de chlorure d'ammonium ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ L'existence du sel double résulte du fait que les températures des paliers obtenus par addition de dithionate d'ammonium à l'eutectique glace — chlorure d'ammonium et par addition de chlorure d'ammonium à l'eutectique glace — dithionate d'ammonium sont différentes (— 15°68 dans le premier cas, — 18°47 dans le second). Ce sel double a d'ailleurs été signalé par Fock et Klübs (*Ber. D. Ch. Ges.*, 24 (1981), 3017). Nous avons reconnu que sa solubilité est congruente à basse température ; il donne avec la glace un eutectique à — 10°70.

Lorsque les sels S_1 et S_2 donnent par double décomposition un sel très peu soluble, la première partie (AB') de la courbe disparaît pratiquement.

La méconnaissance de ce phénomène peut conduire à des erreurs.

Par exemple, en ajoutant à l'eutectique glace — chlorure d'ammonium du nitrate de plomb, on obtient une courbe régulière et l'on en déduit que l'abaissement moléculaire à l'origine de ce sel est sensiblement double de la constante. Ceci paraît en contradiction avec la règle générale qui veut que $(NO^3)^2Pb$ donne un abaissement moléculaire triple. En réalité, le long de la courbe, les phases solides en équilibre avec la solution ne sont pas la glace et le chlorure d'ammonium, mais la glace, le chlorure d'ammonium, et un chlorure double de plomb et d'ammonium. Il est normal que $(NO^3)^2Pb$ donne un abaissement double de la constante ⁽¹⁾ puisque l'ion Pb^{++} existe dans l'un des corps de fond de l'eutectique ternaire.

Dans le tableau suivant sont rassemblées les compositions des eutectiques ternaires et quaternaires que nous avons déterminées. On y trouve en particulier tous les eutectiques du système quaternaire H^2O , SO^4 , NO^3 , K, Na. Ce système, qui a été étudié par Cornec, Krombach et Spack ⁽²⁾ depuis 90° jusqu'à 0°, est aussi simple que possible vers les basses températures; il n'intervient en présence de glace que les quatre sels simples NO^3K , NO^3Na , SO^4K^2 et SO^4Na^2 , $10H^2O$; outre les quatre eutectiques binaires, il existe cinq eutectiques ternaires et deux eutectiques quaternaires.

⁽¹⁾ En raison de la faible solubilité du chlorure double, la constante de l'eutectique ternaire glace — chlorure d'ammonium — chlorure double est certainement presque identique à celle de l'eutectique binaire glace — chlorure d'ammonium. Il en est de même pour les températures d'eutexie.

⁽²⁾ E. CORNEC et H. KROMBACH. *Ann. Chim.*, 12 (1929), 253 à 271 (de 90° à 50°); E. CORNEC, H. KROMBACH et A. SPACK. *Ann. Chim.*, 13 (1930), 526 à 559 (de 50° à 0°).

	Composition pour 100 d'eau					
	F	NO ³ K	NO ³ Na	SO ⁴ K ²	SO ⁴ Na ²	CINH ⁴
Glace — NO ³ K — CINH ⁴ .	—	—	—	—	—	—
	— 18 ⁰⁰ 9	11,9				25,1
Glace — NO ³ K — SO ⁴ K ² .	—	10,3		4,5		
	— 3 ⁰³ 2					
Glace — SO ⁴ K ² — SO ⁴ Na ² , 10H ² O.	—	2 ⁰⁷ 0		8,0	5,1	
	— 2 ⁰⁷ 0					
Glace — NO ³ K — NO ³ Na.	—	18 ⁰⁸ 9	63,6			
	— 18 ⁰⁸ 9	9,63				
Glace — NO ³ K — SO ⁴ Na ² , 10H ² O.	—	14,0			6,85	
	— 4 ⁰⁸ 0					
Glace — SO ⁴ Na ² , 10H ² O — NO ³ Na ⁽¹⁾ .	—	17 ⁰⁶ 7	60,7		0,18	
	— 17 ⁰⁶ 7					
Glace — NO ³ K — SO ⁴ K ² — SO ⁴ Na ² , 10H ² O.	—	12,9		2,4	6,48	
	— 4 ⁰⁸ 5					
Glace — NO ³ Na — NO ³ K — SO ⁴ Na ² , 10H ² O.	—	18 ⁰⁹ 2	63,3		0,3	
	— 18 ⁰⁹ 2	9,7				

⁽¹⁾ Composition déterminée analytiquement par CHRÉTIEU, *Ann. Chim.*, 12 (1929), 144.

V. — Comparaison de la méthode de l'abaissement des points d'eutexie avec d'autres méthodes.

Méthode de l'abaissement des points de transition. —

Toutes les publications relatives à cette méthode se rapportent au sel de Glauber.

Le premier mémoire fondamental est de Løwenherz (1895) ⁽¹⁾; cet auteur applique la méthode à la détermination de la formule des persulfates.

Darmois et ses élèves, Périn (1923) ⁽²⁾, puis Pierret (1926) ⁽³⁾, perfectionnent la technique, introduisent la notion d'abaissement moléculaire à l'origine de Raoult et appliquent la méthode à un certain nombre de non-électrolytes et d'électrolytes.

Signalons qu'au laboratoire de E. Cornec, Hammel a étudié le sulfate de manganèse dans le sel de Glauber ⁽⁴⁾, l'abaissement du point de transition $\text{ClNa}, 2\text{H}_2\text{O} - \text{ClNa}$, ($T = + 0^{\circ}07$) et l'abaissement du point de transition du sel de Glauber en présence de chlorure de sodium. (Equilibre solution — $\text{SO}_4\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4\text{Na}^2 - \text{ClNa}$ à $17^{\circ}9$; — non publié.)

La méthode de l'abaissement des points de fusion des hydrates salins (points indifférents) se rapproche surtout de la cryoscopie ordinaire, car dans un cas comme dans l'autre on détermine la température d'équilibre d'une phase liquide avec une phase solide; pour la méthode des points de transition et celle des points d'eutexie il s'agit, au contraire, de températures d'équilibre d'une phase liquide avec au moins deux phases solides.

Livingston, Morgan, Benson, puis Oven (1907-1908) ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ LØWENHERZ, *Z. physik. Chem.*, **18** (1895), 71.

⁽²⁾ E. DARMOIS et J. PÉRIN, *Comptes rendus*, **177** (1923), 762.

⁽³⁾ PIERRET, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **39** (1926), 590.

⁽⁴⁾ F. HAMMEL, *Comptes rendus*, **197** (1933), 684.

⁽⁵⁾ LIVINGSTON, MORGAN, BENSON, *Z. anorg. Chem.*, **55** (1907), 261; LIVINGSTON, MORGAN, OVEN, *Z. anorg. Chem.*, **56** (1908), 168.

ont introduit la méthode des points indifférents, ils emploient les hydrates suivants : Cl^2Ca , $6\text{H}^2\text{O}$; NO^3Li , $3\text{H}^2\text{O}$; CrO^4Na^2 , $10\text{H}^2\text{O}$; $(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$, $4\text{H}^2\text{O}$; $(\text{NO}^3)^2\text{Zn}$, $3\text{H}^2\text{O}$; $(\text{NO}^3)^2\text{Mn}$, $3\text{H}^2\text{O}$.

Plus tard (1911), Boutaric ⁽¹⁾ utilise le pentahydrate de l'hyposulfite de sodium.

Darmois et ses élèves, Cessac (1930) ⁽²⁾, puis Chalin (1932) ⁽³⁾ se servent du chlorure de calcium, Cl^2Ca , $6\text{H}^2\text{O}$, perfectionnent la technique et déterminent les courbes abaissements moléculaires-concentrations d'une série d'électrolytes.

Dans son travail le plus récent ⁽³⁾, paru au cours de nos recherches, Darmois a été conduit pour l'abaissement des points de transition et des points indifférents, à énoncer une règle tout à fait analogue à celle qui régit l'abaissement des points d'eutexie.

Pour les trois méthodes, les résultats s'expliquent en admettant que les électrolytes ajoutés sont totalement dissociés en ions ; seuls les ions n'existant pas dans le ou les corps de fond agissent et règlent l'abaissement.

Comme précision les trois méthodes paraissent à peu près équivalentes. Les constantes sont du même ordre si on les rapporte toutes à 100 g. d'eau ; (13,1 pour l'eutectique glace — NO^3K — ClNH^+ ; 18,0 pour l'eutectique glace — SO^4K^2 ; 18,8 pour le point de transition du sel de Glauber ; 20,5 pour le point indifférent du chlorure de calcium hexahydraté).

D'après Pierret, il est nécessaire pour la « cryoscopie dans le sulfate de soude », que la teneur en eau de ce sel soit rigoureusement déterminée et il faut, autant que possible, que les substances ajoutées soient anhydres.

⁽¹⁾ BOUTARIC, *Comptes rendus*, 153 (1911), 876.

⁽²⁾ DARMOIS et CESSAC, *Comptes rendus*, 191 (1930), 1053.

⁽³⁾ DARMOIS et CHALIN, *Comptes rendus*, 195 (1932), 786 ; DARMOIS, *Bull. Union des Physiciens*, 260 (1933), 193.

Au lieu d'employer le sel de Glauber, il est plus simple (Cornec et Hammel) de partir d'une masse connue d'eau à laquelle on ajoute un excès quelconque de sulfate de sodium anhydre (les abaissements moléculaires sont alors rapportés à 100 g. d'eau). Malgré cette amélioration, la méthode, qui nécessite l'emploi d'un thermostat réglé à environ 2° au-dessous de la température à déterminer, reste beaucoup moins simple que celle des points d'eutexie, suivant l'une ou l'autre des techniques indiquées au début de ce mémoire.

La méthode des points indifférents présente aussi des difficultés. Par exemple dans le cas du chlorure de calcium il faut que le sel ait exactement la composition de l'hydrate $\text{Cl}^2\text{Ca}, 6\text{H}^2\text{O}$; on doit éviter que le sel hygroscopique n'absorbe de l'eau ; les substances ajoutées doivent être anhydres ; l'emploi d'un thermostat est nécessaire.

En résumé, si les trois méthodes : abaissement des points de transition, abaissement des points indifférents et abaissement des points d'eutexie paraissent théoriquement équivalentes, celle des points d'eutexie est, du point de vue pratique, la méthode de choix. ,

Résultats numériques.

p : nombre de grammes de substance anhydre ajoutée pour 100 g. d'eau contenue dans l'eutectique.

Δ : abaissement de la température d'eutexie.

K : abaissement moléculaire.

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
<i>Eutectique glace + NO³K</i>							
Urée; $M = 60,047$				CH ³ NH ² ; $M = 31,047$			
2,500	0,0416	0° 680	16,3	0,458	0,0148	0° 261	17,7
5,00	0,0833	1,341	16,1	0,915	0,0295	0,509	17,3
10,00	0,1665	2,613	15,7	1,220	0,0393	0,679	17,3
15,00	0,250	3,826	15,3	1,525	0,0491	0,848	17,3
				2,288	0,0737	1,264	17,1
				3,051	0,0983	1,668	17,0
Saccharose; $M = 342,16$				BrK; $M = 119,02$			
3,999	0,0146	0° 247	16,9	1,252	0,01052	0° 187	17,8
10,00	0,0292	0,502	17,2	3,756	0,03156	0,574	18,2
20,00	0,0584	1,031	17,6	5,00	0,0420	0,781	18,6
30,00	0,0877	1,621	18,5	6,87	0,0578	1,127	19,5
				10,00	0,0840	1,727	20,5
				15,00	0,1260	2,798	22,2
Résorcine; $M = 110,05$				IK; $M = 166,03$			
1,000	0,00909	0° 148	16,3	1,252	0,00754	0° 130	17,2
2,000	0,0182	0,286	15,7	2,506	0,01509	0,268	17,7
3,000	0,0273	0,415	15,2	3,760	0,0226	0,406	17,9
5,00	0,0454	0,673	14,8	5,00	0,0301	0,559	18,6
8,00	0,0727	1,010	13,9	7,49	0,0451	0,872	19,3
11,00	0,0999	1,326	13,3	10,00	0,0602	1,204	20,0
				15,00	0,0903	1,922	21,3
CH ³ COOH; $M = 60,031$				SO ⁴ K ² ; $M = 174,27$			
0,984	0,0164	0° 273	16,6	1,500	0,00861	0° 151	17,5
1,968	0,0328	0,550	16,8	2,500	0,0144	0,261	18,2
3,936	0,0656	1,076	16,4	3,000	0,0172	0,307	17,8
5,91	0,0983	1,611	16,4	4,06	0,0233	0,422	18,1
7,87	0,1311	2,146	16,3	4,50	0,0258	0,481	18,6
9,84	0,164	2,664	16,2	5,00	0,0287	0,537	18,7
				6,00	0,0344	0,647	18,8
NH ⁴ OH; $M = 35,047$							
0,759	0,0217	0° 357	16,5				
1,215	0,0347	0,570	16,4				
1,519	0,0433	0,716	16,5				
2,28	0,0650	1,061	16,3				
3,04	0,0867	1,425	16,4				

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
$\text{CrO}^4\text{K}^2; M = 194,22$				$\text{ClLi}; M = 42,397$			
2,504	0,01288	0° 228	17,8	0,537	0,0126	0° 418	33,0
5,00	0,0257	0,487	18,9	1,144	0,0270	0,910	33,7
7,51	0,0386	0,763	19,7	1,722	0,0406	1,384	34,1
10,00	0,0515	1,061	20,6	2,302	0,0543	1,888	34,8
15,00	0,0772	1,715	22,2	3,082	0,0726	2,560	35,2
$\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^4; M = 368,30$				3,474	0,0819	2,934	35,8
4,333	0,0118	0° 229	19,5	$\text{ClNa}; M = 58,454$			
6,48	0,0176	0,354	20,1	2,500	0,0428	1° 410	33,0
8,61	0,0234	0,486	20,8	5,00	0,0855	2,829	33,1
$\text{KOH}; M = 56,112$				7,50	0,1283	4,268	33,3
0,865	0,0154	0° 274	17,8	$\text{CINH}^4; M = 53,496$			
1,442	0,0257	0,472	18,4	1,250	0,0234	0° 766	32,8
2,307	0,0411	0,802	19,5	2,500	0,0467	1,528	32,7
2,88	0,0514	1,055	20,5	5,00	0,0935	3,037	32,5
3,75	0,0668	1,450	21,7	$\text{HCl}; M = 36,465$			
4,61	0,0822	1,888	23,0	0,250	0,00685	0° 230	33,5
5,77	0,1028	2,535	24,7	0,500	0,0137	0,469	34,2
$\text{NO}^3\text{Na}; M = 85,005$				1,000	0,0274	0,948	34,5
1,250	0,0147	0° 254	17,3	1,50	0,0411	1,447	35,2
2,50	0,0294	0,515	17,5	2,84	0,0779	2,847	36,5
3,75	0,0441	0,804	18,2	$\text{NaOH}; M = 40,005$			
5,00	0,0588	1,086	18,5	0,250	0,00625	0° 205	32,8
6,25	0,0735	1,386	18,8	0,500	0,0125	0,414	33,1
7,50	0,0882	1,687	19,1	1,000	0,0250	0,832	33,3
10,00	0,1176	2,291	19,5	1,50	0,0375	1,243	33,1
15,00	0,1765	3,554	20,1	2,72	0,0679	2,262	33,3
$\text{NO}^3\text{NH}^4; M = 80,047$				3,53	0,0883	2,967	33,6
1,252	0,0156	0° 267	17,1	4,08	0,1019	3,441	33,7
2,50	0,0312	0,540	17,3	$\text{IO}^3\text{H}; M = 175,94$			
3,76	0,0469	0,827	17,6	1,000	0,00568	0° 175	30,8
5,00	0,0625	1,122	18,0	1,500	0,00852	0,248	29,1
10,00	0,1249	2,345	18,8	2,00	0,01137	0,325	28,6
$(\text{NO}^3)^2\text{Pb}; M = 331,23$				2,50	0,0142	0,393	27,6
8,00	0,0241	0° 383	15,8	$\text{IO}^3\text{Na}; M = 197,93$			
10,00	0,0302	0,464	15,4	0,915	0,00462	0° 151	32,7
15,00	0,0453	0,686	15,1	1,372	0,00693	0,224	32,3
$\text{NO}^3\text{H}; M = 63,016$				1,828	0,00923	0,297	32,1
0,928	0,0147	0° 267	18,1	2,285	0,0115	0,366	31,7
1,856	0,0294	0,548	18,6				
3,093	0,0491	0,997	20,3				
3,712	0,0589	1,238	21,0				
4,639	0,0736	1,621	22,0				

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
$\text{Cl}^2\text{Ca}; M = 110,98^{(1)}$				$\text{Cl}^2\text{Ba}; M = 208,27$			
0,589	0,00531	0° 266	50,1	0,851	0,00408	0° 205	50,2
1,259	0,0113	0,564	49,8	1,700	0,00816	0,408	50,0
2,515	0,0227	1,149	50,7	2,123	0,0109	0,510	50,0
3,78	0,0341	1,760	51,6	2,540	0,0129	0,611	50,1
5,06	0,0456	2,403	52,7	$\text{CO}^3\text{Na}^2; M = 105,99$			
6,34	0,0572	3,062	53,5	1,000	0,00943	0° 449	47,5
$\text{Cl}^2\text{Sr}; M = 158,54^{(1)}$				2,000	0,01887	0,867	45,9
0,949	0,00598	0° 296	49,3	3,000	0,0283	1,266	44,7
2,020	0,01274	0,632	49,5	4,000	0,0377	1,641	43,5
3,04	0,01915	0,950	49,6	$\text{SO}^1\text{Na}^2; M = 142,05$			
4,06	0,0256	1,282	50,1	1,000	0,00704	0° 335	47,6
5,42	0,0342	1,720	50,3	1,250	0,00880	0,416	47,3
6,72	0,0424	2,150	50,7	2,500	0,0176	0,801	45,5
$\text{Cl}^2\text{Mg}; M = 95,23^{(1)}$				3,75	0,0264	1,154	43,7
0,524	0,00550	0° 275	50,0	5,00	0,0352	1,502	42,7
0,991	0,0104	0,523	50,3	6,25	0,0440	1,826	41,5
1,986	0,0208	1,077	51,6	6,75	0,0475	1,940	40,8
3,36	0,0353	1,870	53,0	$\text{SO}^1(\text{NH})^2; M = 132,14$			
4,49	0,0471	2,567	54,4	0,750	0,00567	0° 268	47,2
$\text{Cl}^2\text{Mn}; M = 125,85^{(1)}$				1,500	0,01135	0,527	46,5
0,719	0,00571	0° 288	50,4	2,500	0,01892	0,854	45,1
1,530	0,01215	0,604	49,7	5,00	0,0378	1,610	42,5
3,070	0,0244	1,245	51,0	7,50	0,0568	2,311	40,7
4,62	0,0367	1,904	51,9	$\text{Ba}(\text{OH})^2; M = 171,38$			
6,18	0,0491	2,598	52,9	0,593	0,00346	0° 170	49,1
7,75	0,0616	3,316	53,8	0,889	0,00519	0,251	48,4
$\text{Cl}^2\text{CO}; M = 129,85^{(1)}$				1,186	0,00692	0,330	47,7
0,666	0,00527	0° 259	50,6	$\text{PO}^1\text{Na}^3; M = 164,01$			
1,324	0,0102	0,514	50,4	1,106	0,00674	0° 430	63,7
1,974	0,0152	0,762	50,4	2,182	0,0133	0,801	60,2
2,617	0,0202	1,026	50,9	3,229	0,0197	1,126	57,2
3,261	0,0251	1,280	51,2	3,844	0,0234	1,311	56,0
3,882	0,0299	1,546	51,7	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4; M = 266,03$			
5,119	0,0394	2,066	52,4	0,889	0,00334	0° 258	77,1
$\text{Cl}^2\text{Cu}; M = 134,48^{(1)}$				1,475	0,00554	0,413	74,5
0,958	0,00712	0° 346	48,6	2,348	0,00883	0,622	70,5
1,910	0,0142	0,698	49,1	2,923	0,0110	0,754	68,6
2,856	0,0212	1,055	49,7	$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{Na}^4; M = 303,88$			
3,798	0,0282	1,418	50,2	1,862	0,00613	0° 475	77,5
4,734	0,0352	1,784	50,7	3,082	0,01014	0,761	75,0
5,67	0,0422	2,150	51,0	3,684	0,01212	0,889	73,3
7,51	0,0558	2,906	52,0	4,283	0,0141	1,017	72,2
9,33	0,0694	3,674	52,9	5,467	0,0180	1,258	69,9

⁽¹⁾ Etudié en commun avec M. LEHNÉ.

Eutectique glace — ClNH_4 ⁽¹⁾

Urée ; M = 60,047

1,263	0,0210	0°282	13,4
2,525	0,0421	0,575	13,7
3,788	0,0631	0,868	13,8
5,05	0,0841	1,161	13,8
7,57	0,1262	1,718	13,6
10,10	0,1682	2,275	13,5
12,63	0,210	2,816	13,4

Saccharose ; M = 342,16

10,00	0,0292	0°415	14,2
20,00	0,0584	0,882	15,1
30,00	0,0877	1,376	15,7
40,00	0,1169	1,948	16,7

ClNa ; M = 58,454

1,263	0,0216	0°313	14,5
2,526	0,0432	0,642	14,9
5,02	0,0860	1,325	15,3
7,58	0,1296	2,074	16,0
10,10	0,1728	2,862	16,6

ClK ; M = 74,56

2,526	0,0339	0°477	14,1
4,040	0,0542	0,769	14,2
5,807	0,0779	1,116	14,3
8,08	0,1084	1,582	14,6
11,36	0,1524	2,275	14,9

Cl²Ba ; M = 208,27

2,143	0,0103	0°148	14,4
3,212	0,0154	0,226	14,7
5,302	0,0255	0,393	15,4
6,39	0,0307	0,487	15,9
7,97	0,0382	0,624	16,3
9,53	0,0458	0,778	17,0

NO³NH⁴ ; M = 80,047

2,525	0,03154	0°442	14,0
5,05	0,0631	0,866	13,7
7,57	0,0946	1,290	13,6
10,10	0,1262	1,692	13,4
12,63	0,1577	2,069	13,1
15,15	0,1893	2,432	12,8

SO⁴(NH⁴)₂ ; M = 132,14

2,525	0,01911	0°265	13,8
5,05	0,0382	0,544	14,2
10,10	0,0764	1,111	14,5
15,15	0,1147	1,690	14,7
20,20	0,1529	2,281	14,9
25,25	0,1911	2,905	15,2

NO³Na ; M = 85,00

1,263	0,01486	0°419	28,2
2,525	0,0297	0,829	27,9
3,788	0,0446	1,240	27,8
5,05	0,0594	1,638	27,6
7,57	0,0891	2,404	27,0
10,10	0,1188	3,150	26,5

NO³K ; M = 101,11

1,263	0,0125	0°335	26,8
1,895	0,0187	0,501	26,7
2,525	0,0250	0,638	26,3
3,156	0,0312	0,818	26,2
3,789	0,0375	0,965	25,7
5,05	0,0499	1,263	25,3
6,31	0,0624	1,538	24,6
7,58	0,0749	1,823	24,3
8,84	0,0874	2,065	23,6
10,10	0,0999	2,319	23,2
10,62	0,1051	2,420	23,0
11,25	0,1113	2,533	22,8

SO⁴Na² ; M = 142,05

2,525	0,0178	0°734	41,3
3,788	0,0267	1,096	41,1
5,05	0,0355	1,450	40,8
6,31	0,0444	1,789	40,2

SO⁴K² ; M = 174,27

1,263	0,00724	0°303	41,8
2,525	0,0145	0,597	41,2
3,788	0,0217	0,895	41,2
5,05	0,0290	1,170	40,4
6,31	0,0362	1,443	39,8
8,84	0,0507	1,991	39,2

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
SO^4Li^2 ; $M = 109,94$				$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$; $M = 266,03$			
1,084	0,00986	0°414	42,0	0,749	0,00281	0°197	70,7
2,164	0,0197	0,837	42,5	1,490	0,00560	0,392	70,0
3,240	0,0295	1,265	42,9	2,244	0,00843	0,592	70,8
4,31	0,0392	1,697	43,2	2,951	0,01109	0,779	70,2
5,38	0,0489	2,135	43,6				
$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{K}^3$; $M = 329,20$				$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{Na}^4$; $M = 303,876$			
1,263	0,00384	0°208	54,2	0,789	0,00260	0°180	69,3
2,525	0,00767	0,409	53,3	1,181	0,00389	0,270	69,5
3,788	0,0115	0,613	53,3	1,570	0,00517	0,39	69,5
5,05	0,0153	0,807	52,6	1,961	0,00645	0,455	69,8
10,10	0,0307	1,588	51,7				
15,15	0,0460	2,323	50,5				
(1) Etudié en commun avec J. NOËL.				$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{K}^4$; $M = 368,30$			
				1,099	0,00298	0°200	67,0
				1,648	0,00447	0,301	67,3
				2,195	0,00596	0,387	64,9
				2,741	0,00744	0,490	65,8
<i>Eutectique glace + SO^4K^2.</i>							
Urée; $M = 60,047$				SO^4Mg ; $M = 120,38$			
1,250	0,0208	0°369	17,7	1,206	0,0100	0°177	17,7
2,500	0,0416	0,744	17,9	1,503	0,0125	0,220	17,6
3,750	0,0624	1,107	17,7	2,382	0,0198	0,349	17,6
5,00	0,0833	1,460	17,5	4,648	0,0386	0,670	17,4
6,25	0,1040	1,813	17,4	5,74	0,0477	0,832	17,5
8,75	0,1457	2,492	17,1	8,35	0,0694	1,224	17,6
NO^3K ; $M = 101,11$				SO^4Cd ; $M = 208,47$			
1,250	0,0124	0°229	18,5	1,250	0,00600	0°106	17,7
2,500	0,0247	0,450	18,2	2,50	0,0120	0,206	17,2
3,750	0,0371	0,676	18,2	3,75	0,0180	0,305	17,0
5,00	0,0494	0,902	18,2	5,00	0,0240	0,403	16,8
7,50	0,0742	1,352	18,2	7,50	0,0360	0,587	16,3
8,75	0,0865	1,559	18,0	8,75	0,0420	0,682	16,2
10,00	0,0989	1,767	17,9	15,00	0,0720	1,155	16,0
KOH ; $M = 56,112$				SO^4Na^2 ; $M = 142,05$			
0,727	0,0129	0°249	19,2	1,250	0,00880	0°309	35,1
1,455	0,0259	0,512	19,7	2,500	0,0176	0,609	34,6
2,18	0,0389	0,819	21,1	3,125	0,0220	0,759	34,5
2,91	0,0519	1,151	22,2	3,75	0,0264	0,889	34,0
3,64	0,0648	1,513	23,3	4,37	0,0308	1,041	33,8
4,11	0,0733	1,768	24,1	5,00	0,0352	1,171	33,3

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
SO ⁴ Li ² ; M = 109,94				Cl ² Co; M = 129,85 (suite)			
1,072	0,00975	0°360	36,9	0,993	0,00765	0,429	56,1
2,147	0,0195	0,719	36,8	1,157	0,00891	0,501	56,3
3,205	0,0291	1,094	37,5	1,320	0,0102	0,572	56,3
4,266	0,0388	1,479	38,1	PO ³ Na ³ ; M = 161,01			
5,32	0,0484	1,870	38,6	0,557	0,00340	0°243	71,5
Cl ² Co; M = 129,85				1,106	0,00674	0,465	68,9
0,332	0,00256	0°139	54,4	1,648	0,01005	0,669	66,6
0,664	0,00511	0,281	54,9	2,182	0,0133	0,856	64,4
0,829	0,00638	0,355	55,6	3,270	0,0197	1,204	61,1

Eutectique glace + Fe(CN)⁶K³ (1)

Urée; M = 60,047				CrO ⁴ K ² ; M = 194,22			
1,250	0,0208	0°333	16,0	2,500	0,0129	0°209	16,2
2,500	0,0417	0,678	16,3	5,00	0,0257	0,435	16,9
3,750	0,0625	1,003	16,1	7,50	0,0386	0,675	17,5
5,00	0,0833	1,333	16,0	10,00	0,0515	0,916	17,8
6,25	0,1041	1,649	15,8	12,50	0,0643	1,169	18,1
7,50	0,1249	1,962	15,7	15,00	0,0772	1,434	18,6
8,75	0,1457	2,272	15,6	18,75	0,0965	1,867	19,3
10,00	0,1665	2,574	15,5	[Fe(CN) ⁶]K ⁴ ; M = 368,30			
11,25	0,1873	2,877	15,4	3,254	0,00884	0°138	15,6
12,50	0,2083	3,175	15,3	3,79	0,0103	0,163	15,8
Résorcine; M = 110,05				4,33	0,0118	0,187	15,9
2,500	0,0227	0°345	15,2	4,57	0,0132	0,211	16,0
3,750	0,0341	0,498	14,6	ClNa; M = 58,454			
5,00	0,0454	0,642	14,1	0,625	0,0106	0°345	32,3
6,25	0,0568	0,782	13,8	1,875	0,0321	1,050	32,7
7,50	0,0681	0,913	13,4	2,500	0,0428	1,422	33,3
10,00	0,0909	1,139	12,5	3,125	0,0535	1,780	33,3
12,50	0,1136	1,369	12,0	3,750	0,0641	2,138	33,3
16,25	0,1476	1,668	11,3	4,375	0,0748	2,504	33,4
20,00	0,1817	1,941	10,7	5,00	0,0855	2,869	33,5
ClK; M = 74,56				5,625	0,0962	3,241	33,7
1,250	0,0168	0°282	16,8	CO ³ Na ² ; M = 105,994			
2,500	0,0335	0,567	16,9	0,625	0,00590	0°280	47,5
3,750	0,0503	0,862	17,1	1,250	0,0118	0,550	46,6
5,00	0,0671	1,165	17,4	1,875	0,0177	0,820	46,3
6,25	0,0838	1,484	17,7	2,500	0,0236	1,076	45,6
7,50	0,1006	1,815	18,0	3,125	0,0295	1,330	45,1
8,75	0,1174	2,152	18,3	3,75	0,0354	1,582	44,7
10,00	0,1341	2,500	18,6	5,00	0,0472	2,075	44,0

p	p/M	Δ	K	p/M	p	Δ	K
[Fe(CN) ⁵ NO]Na ² ; M = 261,88				[Fe(CN) ⁶]Ca ² ; M = 543,98			
2,191	0,00837	0°402	48,0	1,776	0,00326	0°176	53,9
4,368	0,0167	0,803	48,1	2,655	0,00488	0,262	53,7
5,45	0,0208	1,018	49,1	6,11	0,0112	0,650	57,9
6,53	0,0249	1,209	48,5	8,64	0,0159	0,966	60,8
8,69	0,0332	1,627	49,0	11,14	0,0205	1,310	64,1
10,82	0,0413	2,022	48,9	12,59	0,0231	1,537	66,4
12,95	0,0494	2,429	49,1	PO ⁴ Na ³ ; M = 164,01			
[Fe(CN) ⁶]Na ³ ; M = 280,88				0,557	0,00340	0°212	62,4
1,090	0,00388	0°196	50,5	1,106	0,00674	0,422	62,6
2,178	0,00775	0,388	50,0	1,648	0,0100	0,623	62,0
3,262	0,0116	0,595	51,2	2,182	0,0133	0°812	61,0
4,34	0,0155	0,800	51,7	3,23	0,0197	1,160	58,9
5,42	0,0193	1,020	52,8	4,25	0,0259	1,492	57,5
7,56	0,0269	1,482	55,0	[Fe(CN) ⁶]Na ⁴ ; M = 303,876			
(1) Etudié en commun avec M. LEHNE.				1,554	0,00511	0°406	79,3
				3,081	0,0101	0,785	77,4
				4,581	0,0151	1,130	75,0
				6,05	0,0199	1,465	73,5
				8,92	0,0293	2,068	70,5

Eutectique glace + NO³K + SO⁴K²

Urée; M = 60,047				BrK; M = 119,02			
1,500	0,0250	0°409	16,4	1,250	0,0105	0°180	17,1
3,000	0,0500	0,811	16,2	2,500	0,0210	0,367	17,5
4,00	0,0666	1,075	16,1	3,750	0,0315	0,559	17,7
5,00	0,0833	1,341	16,1	5,00	0,0420	0,764	18,2
7,50	0,1249	1,991	15,9	6,25	0,0525	0,979	18,6
10,00	0,1665	2,617	15,7	7,50	0,0630	1,199	19,0
Saccharose; M = 342,16				IK; M = 166,03			
5,00	0,0146	0°243	16,6	2,50	0,0151	0°253	16,8
10,00	0,0292	0,502	17,2	5,00	0,0301	0,529	17,6
15,00	0,0438	0,765	17,5	7,50	0,0452	0,826	18,3
20,00	0,0584	1,042	17,8	10,00	0,0602	1,136	18,9
30,00	0,0877	1,639	18,7	12,50	0,0753	1,469	19,5
40,00	0,1169	2,268	19,4	15,00	0,0903	1,815	20,0
ClK; M = 74,56				17,50	0,1053	2,173	20,6
1,250	0,0168	0°286	17,1	CrO ⁴ K ² ; M = 194,22			
2,500	0,0335	0,590	17,6	2,500	0,0129	0°222	17,2
3,750	0,0503	0,923	18,3	5,000	0,0257	0,463	18,0
5,00	0,0671	1,280	19,1	7,50	0,0386	0,733	19,0
6,25	0,0838	1,653	19,7	10,00	0,0515	1,016	19,7
7,50	0,1006	2,038	20,3	12,50	0,0643	1,307	20,3

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{K}^3; M = 329,20$				$\text{SO}^4\text{H}^2; M = 98,08$			
5,00	0,0152	0°281	18,5	1,281	0,0131	0°420	32,9
7,50	0,0228	0,449	19,7	2,546	0,0260	0 877	33,8
10,00	0,0304	0,620	20,4	3,190	0,0325	1 120	34,4
12,50	0,0380	0,818	21,5	3,825	0,0390	1,342	34,4
15,00	0,0456	1,023	22,4	5,10	0,0520	1,823	35,1
17,50	0,0532	1,248	23,5	6,36	0,0649	2,322	35,8
				8,73	0,0890	3,294	37,0
$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{K}^4; M = 368,30$				$\text{SO}^4\text{Na}^2; M = 142,05$			
4,333	0,0118	0°202	17,2	1,000	0,00704	0°230	32,7
6,48	0,0176	0,313	17,8	2,000	0,01408	0,468	33,2
8,61	0,0234	0,428	18,3	3,000	0,0211	0,703	33,3
$\text{NO}^3\text{Na}; M = 85,00$				4,00	0,0282	0 935	33,2
1,500	0,0176	0°293	16,6	5,00	0,0352	1,174	33,3
2,250	0,0265	0,445	16,8	6,00	0,0422	1,412	33,4
3,000	0,0353	0,594	16,8	$\text{SO}^4\text{Li}^2; M = 109,94$			
3,750	0,0441	0,740	16,8	0,858	0,00780	0°261	33,4
4,00	0,0471	0,790	16,8	1,713	0,0156	0,543	34,8
5,00	0,0588	0,984	16,7	2,566	0,0233	0,837	35,8
6,00	0,0705	1,170	16,6	3,416	0,0311	1,138	36,6
$\text{NO}^3\text{NH}^4; M = 80,047$				4,265	0,0388	1,445	37,2
1,000	0,0125	0°201	16,1	5,11	0,0465	1,747	38,1
2,000	0,0250	0,405	16,2	$\text{ClNa}; M = 58,454$			
3,000	0,0375	0,609	16,2	1,250	0,0214	0°707	33,1
4,000	0,0500	0,810	16,2	1,875	0,0321	1,054	32,9
5,00	0,0625	1,005	16,1	2,500	0,0428	1,420	33,2
6,00	0,0749	1,194	15,9	3,125	0,0535	1,772	33,1
$\text{SO}^4\text{Mg}; M = 120,38$				3,750	0,0641	2,136	33,3
1,206	0,0100	0°168	16,8	$\text{BrNa}; M = 102,913$			
2,382	0,0198	0,342	17,3	1,250	0,0121	0°404	33,2
3,529	0,0293	0,513	17,5	2,500	0,0243	0,814	33,5
4,65	0,0386	0,684	17,7	3,750	0,0364	1,228	33,7
5,74	0,0477	0,858	18,0	5,00	0,0486	1,642	33,8
6,81	0,0565	1,034	18,3	6,25	0,0607	2,055	33,8
$\text{SO}^4\text{Cd}; M = 208,47$				$\text{ClNH}^4; M = 53,496$			
2,500	0,0120	0°199	16,6	1,250	0,0234	0°769	32,9
5,00	0,0240	0,400	16,7	1,875	0,0351	1,143	32,6
7,50	0,0360	0,595	16,5	2,500	0,0467	1,535	32,8
10,00	0,0480	0,795	16,6	3,125	0,0584	1,909	32,7
12,50	0,0599	0,998	16,6	3,750	0,0701	2,296	32,7
15,00	0,0719	1,211	16,8				

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
CO^3Na^2 ; $M = 105,99$				PO^4Na^3 ; $M = 164,01$			
0,625	0,00560	0°284	48,2	0,557	0,00340	0°214	63,0
1,250	0,0118	0,554	47,0	1,106	0,00674	0,442	65,5
1,875	0,0177	0,815	46,0	1,648	0,01005	0,634	63,1
2,500	0,0236	1,073	45,5	2,182	0,0133	0,812	61,0
3,125	0,0295	1,321	44,8	2,710	0,0165	0,991	60,0
3,750	0,0354	1,556	44,0	3,49	0,0213	1,235	58,1
				4,25	0,0259	1,471	56,7
$\text{CrO}^4(\text{NH}^4)^2$; $M = 152,09$				$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$; $M = 266,03$			
0,625	0,00411	0°193	47,0	1,110	0,00417	0°313	75,0
1,250	0,00822	0,382	46,5	1,476	0,00555	0,418	75,3
1,875	0,0123	0,562	45,6	1,840	0,00692	0,506	73,1
2,500	0,0164	0,742	45,1	2,56	0,00964	0,688	71,4
3,125	0,0205	0,920	44,8	2,92	0,0110	0,761	69,2
3,750	0,0247	1,097	44,5	4,38	0,0165	1,082	65,7
5,00	0,0329	1,412	42,9				
6,25	0,0411	1,737	42,3				
CrO^4Na^2 ; $M = 162,00$				$[\text{Fe}(\text{CN})^6]\text{Na}^4$; $M = 303,876$			
1,250	0,00772	0°366	47,4	1,554	0,00511	0°399	78,0
2,500	0,01543	0,724	46,9	2,321	0,00764	0,585	76,6
3,125	0,0193	0,896	46,4	3,081	0,0101	0,765	75,4
3,75	0,0231	1,064	46,0	3,834	0,0126	0,932	73,9
5,00	0,0309	1,398	45,3	4,581	0,0151	1,090	72,3
				5,32	0,0175	1,248	71,3
<i>Eutectique glace + NO^3K + CINH^4</i>							
Urée ; $M = 60,047$				NH^4OH ; $M = 35,047$			
1,250	0,0208	0°264	12,7	0,944	0,0269	0°347	12,9
2,500	0,0416	0,549	13,2	1,134	0,0324	0,412	12,7
3,750	0,0624	0,817	13,1	1,510	0,0431	0,561	13,0
5,00	0,0833	1,072	12,9	1,701	0,0485	0,620	12,8
6,25	0,1040	1,352	13,0	1,89	0,0539	0,704	13,0
7,50	0,1249	1,606	12,9	2,83	0,0808	1,056	13,1
Saccharose ; $M = 342,16$				$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$; $M = 132,14$			
6,25	0,0183	0°251	13,7	2,500	0,0189	0°252	13,3
12,50	0,0365	0,506	13,8	3,750	0,0284	0,388	13,7
18,75	0,0548	0,772	14,1	5,00	0,0378	0,512	13,5
25,00	0,0731	1,071	14,6	6,25	0,0473	0,647	13,7
28,12	0,0822	1,216	14,8	7,50	0,0568	0,778	13,7
31,25	0,0913	1,354	14,8	8,75	0,0662	0,911	13,8

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
$\text{NO}^3\text{Na}; M = 85,00$				$\text{BrNa}; M = 102,913$			
1,250	0,0147	0° 197	13,4	1,250	0,0121	0° 319	26,3
2,500	0,0294	0,419	14,2	2,500	0,0243	0,622	25,6
3,750	0,0441	0,654	14,8	3,125	0,0304	0,784	25,8
5,00	0,0588	0,897	15,2	3,750	0,0364	0,942	25,9
6,25	0,0735	1,146	15,6	5,00	0,0486	1,266	26,0
7,50	0,0882	1,406	15,9	6,25	0,0607	1,582	26,0
$\text{ClNa}; M = 58,454$				7,50	0,0729	1,896	26,0
1,250	0,0214	0° 279	13,0	$\text{SO}^4\text{Na}^2; M = 142,05$			
2,500	0,0428	0,592	13,8	1,250	0,00880	0° 336	38,2
3,750	0,0641	0,903	14,1	2,500	0,0176	0,685	38,9
5,00	0,0855	1,220	14,3	3,75	0,0264	1,024	38,8
6,25	0,1069	1,568	14,7	5,00	0,0352	1,366	38,8
7,50	0,1283	1,915	14,9	5,62	0,0396	1,523	38,5
$\text{HCl}; M = 36,465$				$\text{SO}^4\text{Li}^2; M = 109,94$			
0,577	0,0158	0° 212	13,4	1,072	0,00975	0° 379	38,9
0,865	0,0237	0,327	13,8	2,147	0,0195	0,780	40,0
1,054	0,0289	0,399	13,8	3,205	0,0291	1,177	40,4
1,200	0,0329	0,463	14,1	4,266	0,0388	1,573	40,5
1,680	0,0461	0,663	14,4	5,32	0,0484	1,959	40,5
2,40	0,0658	0,990	15,1	6,38	0,0580	2,363	40,8
3,62	0,0992	1,577	15,9	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4; M = 266,03$			
3,82	0,1048	1,677	16,0	1,250	0,00470	0° 306	65,1
$\text{IK}; M = 166,03$				1,875	0,00705	0,459	65,1
2,50	0,01505	0° 199	13,2	2,50	0,00940	0,614	65,3
5,00	0,0301	0,420	13,9	3,12	0,01175	0,760	64,7
6,25	0,0376	0,548	14,5	3,75	0,0141	0,923	65,5
7,50	0,0452	0,673	14,9				
10,00	0,0602	0,927	15,4				
12,50	0,0753	1,213	16,1				

Deuxième partie

Sels acides (eutect. glace + NO^3K)

$[\text{PO}^4\text{H}^2]\text{K}; M = 136,14$

2,00	0,0147	0° 248	16,9
4,00	0,0293	0,485	16,5
6,00	0,0440	0,728	16,5
8,00	0,0586	0,951	16,2
10,00	0,0733	1,186	16,1
13,00	0,0953	1,538	16,1

$[\text{AsO}^4\text{H}^2]\text{K}; M = 180,08$

2,00	0,0111	0° 180	16,2
3,50	0,0194	0,327	16,8
5,00	0,0278	0,460	16,6
6,50	0,0361	0,600	16,6
8,00	0,0444	0,746	16,8
10,00	0,0555	0,932	16,8

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
[PO ⁴ H ²]Na ; M = 120,04				<i>Acide fluorhydrique</i> (<i>eutect. glace</i> + NO ³ K) FH ; M = 20,01 ⁽¹⁾			
1,148	0,00956	0°310	32,4	0,555	0,0277	0°467	16,8
1,91	0,0159	0,511	32,1	0,805	0,0402	0,674	16,7
3,80	0,0316	0,998	31,5	1,015	0,0507	0,849	16,7
5,67	0,0472	1,447	30,6	1,291	0,0645	1,096	17,0
[AsO ⁴ H ²]Na ; M = 163,97				1,589	0,0794	1,353	17,0
0,819	0,00499	0°167	33,4	1,901	0,0950	1,620	17,0
1,636	0,00998	0,324	32,5	2,030	0,101	1,732	17,1
2,373	0,0145	0,471	32,5	3,351	0,167	2,862	17,1
3,256	0,0199	0,639	32,2	<i>Fluorure de potassium</i> (<i>eutect. glace</i> + NO ³ K) FK ; M = 58,10 ⁽¹⁾			
5,09	0,0310	0,979	31,6	0,727	0,0125	0°217	17,3
6,47	0,0394	1,226	31,1	1,172	0,0202	0,355	17,6
[CO ³ H]Na ; M = 84,005				1,456	0,0251	0,464	18,5
1,000	0,0119	0°392	32,9	1,986	0,0342	0,648	18,9
2,000	0,0238	0,769	32,3	3,022	0,0520	1,054	20,3
3,000	0,0357	1,130	31,6	<i>Acide borique</i> (<i>eutect. glace</i> + NO ³ K) BO ³ H ³ ; M = 61,84			
4,000	0,0476	1,492	31,8	0,500	0,00808	0°137	16,9
[PO ⁴ H]Na ² ; M = 142,02				1,000	0,0162	0,271	16,8
0,975	0,00686	0°322	46,9	1,500	0,0242	0,407	16,8
1,451	0,0102	0,466	45,6	2,000	0,0323	0,540	16,7
1,731	0,0122	0,552	45,3	2,500	0,0404	0,672	16,6
1,920	0,0135	0,608	45,0	2,80	0,0453	0,748	16,5
2,148	0,0151	0,680	45,0	BO ² H ; M = 43,82 ⁽¹⁾			
2,433	0,0171	0,759	44,3	0,353	0,00806	0°137	17,0
[AsO ⁴ H]Na ² ; M = 185,96				0,706	0,0161	0,271	16,8
0,889	0,00478	0°237	49,6	1,058	0,0241	0,407	16,9
1,475	0,00793	0,383	48,3	1,409	0,0322	0,540	16,8
2,980	0,0160	0,732	46,6	1,758	0,0401	0,672	16,7
3,155	0,0170	0,784	46,1	1,968	0,0449	0,748	16,7
4,340	0,0233	1,048	44,9	[P ² O ⁷ H]Na ³ ; M = 244,04			
[P ² O ⁷ H]Na ³ ; M = 244,04				1,309	0,00536	0°335	62,4
1,957	0,00802	0,478	59,6	2,60	0,01065	0,628	58,9
3,56	0,0146	0,823	56,4	4,51	0,0185	1,019	55,2
4,51	0,0185	1,019	55,2				

⁽¹⁾ Aux formules doubles F²H² ; F²K² ; B²O⁴H² correspondent des valeurs de p/M respectivement moitié moindres et des valeurs de K deux fois plus grandes que celles indiquées.

<i>p</i>	<i>p</i> /M	Δ	K	<i>p</i>	<i>p</i> /M	Δ	K
<i>Acide dithionique</i> ⁽¹⁾				$S^2O^8(NH^4)^2$; M = 114,10 ⁽²⁾			
<i>(eutect. glace + ClNH⁴)</i>				5,00	0,0219	0° 306	14,0
$S^2O^8H^2$, M = 162,13 ⁽²⁾				6,25	0,0274	0,388	14,2
0,559	0,00346	0° 138	40,0	7,50	0,0328	0,470	14,3
1,111	0,00685	0,271	39,5	8,75	0,0383	0,547	14,3
1,825	0,01125	0,441	39,2	10,00	0,0438	0,622	14,2
2,212	0,01364	0,530	38,8	11,25	0,0493	0,702	14,2
2,74	0,0169	0,654	38,7	<i>Hypophosphates</i>			
<i>Dithionates (eutect. gl. + ClNH⁴)</i> ⁽¹⁾				<i>(eutect. glace + NO³K)</i> ⁽²⁾			
S^2O^6Ba [ou $(SO^3)^2Ba$]; M = 297,48				$P^2O^6K^4$; M = 314,46			
1,125	0,00378	0° 103	27,2	1,701	0,00541	0° 106	19,6
2,246	0,00755	0,203	26,9	2,188	0,00696	0,136	19,6
2,81	0,00943	0,252	26,7	3,25	0,0103	0,213	20,6
3,36	0,0113	0,303	26,8	4,17	0,0133	0,276	20,8
3,92	0,0132	0,353	26,8	$[P^2O^6H^2]Na^2$; M = 206,05			
4,49	0,0151	0,405	26,9	0,816	0,00396	0° 190	48,0
5,59	0,0188	0,496	26,4	1,222	0,00592	0,274	46,2
6,15	0,0207	0,550	26,6	1,626	0,00789	0,363	46,0
S^2O^6Mg [ou $(SO^3)^2Mg$]; M = 184,44				<i>Pyrosulfite de potassium</i>			
0,792	0,00429	0° 120	27,9	$(S^2O^8K^2$; M = 222,33)			
1,577	0,00855	0,244	28,5	pour $2SO^3HK$; M = 240,34			
2,353	0,0125	0,373	29,2	<i>eutect. glace + NO³K</i>			
3,127	0,0169	0,512	30,2	3,903	0,0162	0° 562	34,6
<i>Persulfates (eutect. gl. + ClNH⁴)</i>				5,21	0,0217	0,759	35,0
$S^2O^8Na^2$; M = 119,05 ⁽²⁾				6,52	0,0271	0,959	35,4
1,250	0,00525	0,225	42,9	7,83	0,0326	1,160	35,6
2,500	0,0105	0,451	42,9	10,46	0,0435	1,562	35,9
3,750	0,0157	0,678	43,0	<i>eutect. glace + ClNH⁴</i>			
5,00	0,0210	0,896	42,7	1,298	0,00540	0° 302	55,9
6,25	0,0262	1,121	42,7	2,599	0,0108	0,592	54,7
7,50	0,0315	1,343	42,6	3,251	0,0135	0,744	55,0
10,00	0,0420	1,765	42,0	3,903	0,0162	0,894	55,0
12,50	0,0525	2,170	41,3	5,21	0,0217	1,175	54,2
				6,52	0,0271	1,445	53,3

⁽¹⁾ Étudié en commun avec J. NOËL

⁽²⁾ Pour les formules simples: SO^3H ; SO^3Na et SO^3NH^4 ; PO^3K^2 et PO^3HNa les valeurs de *p*/M sont doubles et les valeurs de K moitié moindres de celles des tableaux.

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
<i>Hydrosulfite de sodium;</i>				$S^2O_4Na^2$; $M = 174,11$			
		Δ_i	K_i			Δ_f	K_f
1,25	0,00718	0° 355	49,4	1,25	0,00718	0° 421	58,6
2,50	0,0144	0,691	48,1	2,50	0,0144	0,816	56,8
3,75	0,0215	1,013	47,0	3,75	0,0215	1,187	55,1
5,00	0,0287	1,333	46,4	5,00	0,0287	1,560	54,3
6,25	0,0359	1,651	46,0	6,25	0,0359	1,909	53,2
6,87	0,0395	1,810	45,8	6,87	0,0395	2,094	53,0

Troisième partie

SO^4H^2 ; $M = 98,08$

eutectique glace + NO^3K

0,269	0,00274	0° 129	47,0
0,403	0,00411	0,177	43,1
0,538	0,00548	0,240	43,8
0,807	0,00823	0,348	42,4
1,076	0,01097	0,461	42,0
2,152	0,0219	0,895	40,8
4,30	0,0439	1,747	39,8
4,84	0,0494	1,939	39,3
5,27	0,0537	2,121	39,5
7,14	0,0728	2,918	40,1
8,57	0,0874	3,557	40,7
9,52	0,0970	3,934	41,1

eutectique glace + $ClNH^{(1)}$

0,390	0,00398	0° 147	37,0
0,738	0,00752	0,275	34,4
1,570	0,0160	0,529	33,0
2,36	0,0241	0,788	32,7
3,14	0,0320	1,041	32,5
3,93	0,0401	1,298	32,4
6,43	0,0656	2,099	32,0
6,95	0,0709	2,257	31,8
8,32	0,0849	2,734	32,2
9,70	0,0984	3,212	32,5
11,80	0,120	3,972	33,0

eutectique glace + SO^4K^2

0,637	0,00649	0° 235	36,2
1,275	0,0130	0,471	36,3
2,550	0,0260	0,967	37,2
3,187	0,0325	1,213	37,3
4,46	0,0455	1,729	38,0
5,74	0,0585	2,256	38,6

SO^4HNa ; $M = 120,06$

eutectique glace + NO^3K

0,340	0,00283	0° 133	46,9
0,680	0,00566	0,258	45,5
0,906	0,00750	0,344	45,6
1,585	0,0132	0,568	43,0
2,265	0,0189	0,800	42,4
3,397	0,0283	1,167	41,3
4,53	0,0377	1,514	40,2

SO^4HK ; $M = 136,18$

eutectique glace + NO^3K

1,00	0,00734	0° 225	30,6
2,00	0,0147	0,414	28,2
3,00	0,0220	0,590	26,8
4,00	0,0294	0,767	26,1
6,00	0,0441	1,113	25,2
8,00	0,0588	1,461	24,9

(¹) Etudié en commun avec J. NOËL.

<i>p</i>	<i>p</i> / <i>M</i>	Δ	<i>K</i>	<i>p</i>	<i>p</i> / <i>M</i>	Δ	<i>K</i>
<i>eutectique glace</i> + NO ³ K + SO ⁴ K ²				FH, FK; <i>M</i> = 78,11			
2,50	0,0184	0° 315	17,2	<i>eutectique glace</i> + NO ³ K			
5,00	0,0367	0,644	17,5	0,275	0,00352	0° 116	32,9
7,50	0,0550	0,975	17,7	0,489	0,00626	0,199	31,8
8,75	0,0643	1,138	17,7	0,756	0,00968	0,289	29,9
10,00	0,0734	1,310	17,8	0,965	0,0123	0,369	29,9
<i>SO⁴Mg</i> ; <i>M</i> = 120,38				1,055	0,0135	0,397	29,4
<i>eutectique glace</i> + NO ³ K				1,354	0,0173	0,510	29,4
1,220	0,0101	0° 293	29,4	1,940	0,0248	0,705	28,4
1,800	0,0149	0,420	28,1	2,306	0,0295	0,830	28,1
2,382	0,0198	0,539	27,3	2,782	0,0356	0,995	27,9
3,53	0,0293	0,760	25,9	3,041	0,0389	1,068	27,4
4,65	0,0386	0,975	25,2	3,622	0,0464	1,276	27,4
5,74	0,0477	1,174	24,6	<i>PO⁴H³</i> ; <i>M</i> = 98,04			
6,80	0,0565	1,370	24,2	<i>eutectique glace</i> + NO ³ K			
<i>eutectique glace</i> + [Fe(CN) ⁶]K ³ (1)				0,312	0,00318	0° 083	26
0,610	0,00507	0° 160	31,6	0,520	0,00530	0,140	26,4
1,205	0,0100	0,308	30,8	1,040	0,01061	0,249	23,5
2,381	0,0198	0,582	29,4	2,080	0,0212	0,447	21,1
3,53	0,0293	0,824	28,1	4,16	0,0424	0,851	20,0
4,65	0,0386	1,072	27,8	6,24	0,0636	1,262	19,8
5,74	0,0477	1,296	27,2	8,25	0,0841	1,668	19,7
6,80	0,0565	1,528	27,0	10,40	0,1061	2,120	20,0
8,37	0,0696	1,860	26,7	13,43	0,137	2,787	20,3
10,82	0,0899	2,392	26,6	15,5	0,158	3,258	20,6
<i>SO⁴Cd</i> ; <i>M</i> = 208,47				18,6	0,190	4,009	21,1
<i>eutectique glace</i> + NO ³ K				20,7	0,211	4,518	21,4
1,25	0,00600	0° 177	29,5	<i>Cl²Cd</i> ; <i>M</i> = 183,32			
2,50	0,0120	0,326	27,2	<i>eutectique glace</i> + NO ³ K			
3,75	0,0180	0,467	26,0	0,407	0,00222	0° 102	45,9
6,25	0,0300	0,724	24,1	0,813	0,00443	0,173	39,0
10,00	0,0480	1,070	22,3	1,623	0,00885	0,331	37,4
13,75	0,0660	1,424	21,6	2,431	0,0133	0,458	34,5
17,50	0,0839	1,786	21,3	3,237	0,0177	0,583	33,0
22,50	0,1080	2,296	21,3	4,837	0,0264	0,822	31,1
				6,426	0,0350	1,033	29,5
				8,003	0,0437	1,245	28,5
				13,48	0,0735	1,860	25,3
				17,91	0,0977	2,356	24,1

(1) Étudié en commun avec M. LEHNÉ.

p	p/M	Δ	K	p	p/M	Δ	K
Br^3Cd ; $M = 272,24$ <i>eutectique glace</i> + NO^3K				Cl^2Hg ; $M = 271,52$ <i>eutectique glace</i> + NO^3K			
0,840	0,00308	0° 119	38,6	1,000	0,00368	0° 063	17
1,575	0,00578	0,217	37,5	1,500	0,00552	0,092	16,7
2,360	0,00867	0,295	34,0	2,00	0,00737	0,118	16,0
3,925	0,0144	0,457	31,7	2,50	0,00921	0,154	16,7
6,22	0,0228	0,666	29,1	4,00	0,0147	0,236	16,0
9,26	0,0340	0,916	26,9	5,00	0,0184	0,294	16,0
I^2Cd ; $M = 366,27$ <i>eutectique glace</i> + NO^3K				$(\text{CN})^2\text{Hg}$; $M = 252,63$ <i>eutectique glace</i> + NO^3K			
1,046	0,00286	0° 088	30	3,125	0,0124	0° 209	16,9
2,00	0,00546	0,147	26,9	5,00	0,0198	0,327	16,5
5,00	0,01366	0,304	22,2	6,25	0,0247	0,407	16,4
8,00	0,0218	0,455	20,8	7,50	0,0297	0,496	16,7
15,00	0,0410	0,828	20,2	10,25	0,0405	0,661	16,3
20,00	0,0546	1,123	20,6				
25,00	0,0683	1,419	20,7				
31,25	0,0853	1,818	21,3				
37,51	0,1024	2,250	22,0				

Acide o/o	Base o/o	Δ	Acide o/o	Base o/o	Δ
<i>Neutralisation de l'acide fluorhydrique</i> <i>Gryoscopie ordinaire</i>					
I. Acide et potasse, titre : 0,976 mol./litre			II Acide et potasse, titre : 0,425 mol./litre		
100	0	1° 896	100	0	0° 815
93,4	6,6	1,759	93,0	7,0	0,768
85,7	14,3	1,594	81,7	18,3	0,713
74,8	25,2	1,478	69,7	30,3	0,653
71,9	28,1	1,466	66,7	33,3	0,660
69,8	30,2	1,446	62,0	38,0	0,660
69,7	30,3	1,453	54,1	45,9	0,699
67,3	32,7	1,453	51,7	48,3	0,709
66,2	33,8	1,462	46,4	53,5	0,765
62,3	37,7	1,492	36,3	63,7	1,926
57,2	42,8	1,546	25,5	74,5	1,084
53,9	46,1	1,608	17,9	82,1	1,214
51,3	48,7	1,660	8,5	91,5	1,374
47,4	52,6	1,778	0	100	1,495
39,9	60,1	2,069			
31,1	68,9	2,375			
16,5	83,5	2,954			
0	100	3,649			

Acide o/o	Base o/o	Δ	Acide o/o	Base o/o	Δ
<i>Eutectique glace + NO³K</i>			<i>Eutectique glace + NO³K</i>		
III. Acide et potasse, titre 0,404 mol./litre			III. Acide et potasse, titre : 0,404 mol./litre (suite)		
100	0	0° 710	55,6	44,4	0,379
86,4	13,6	0,563	50,8	49,2	0,367
75,5	24,5	0,461	42,1	57,9	0,418
71,4	28,6	0,438	31,0	69,0	0,520
66,7	33,3	0,402	19,3	80,7	0,620
62,0	38,0	0,387	0	100	0,799

p' (¹)	p'/M	Δ	K	p'	p'/M	Δ	K
<i>Eutectique glace + SO⁴Na², 10H²O</i>							
NO ³ Na ; M = 85,00				SO ⁴ K ² ; M = 174,27 (suite)			
1,360	0,0160	0° 312	19,5	4,080	0,0234	0° 819	35,0
2,040	0,0240	0,480	20,0	5,44	0,0312	1,075	34,4
2,720	0,0320	0,650	20,3	6,12	0,0351	1,195	34,0
3,40	0,0400	0,845	21,1	6,80	0,0390	1,321	33,8
4,76	0,0560	1,122	21,8				
6,12	0,0720	1,623	22,5				
7,48	0,0880	2,037	23,1				
[Fe(CN) ⁶]Na ⁴ ; M = 303,876				NO ³ K ; M = 101,11			
2,133	0,00703	0° 144	20,5	0,710	0,00702	0° 248	35,3
3,412	0,01123	0,252	22,4	1,360	0,0134	0,471	35,0
4,26	0,0140	0,323	23,0	1,411	0,0139	0,486	34,8
5,97	0,0196	0,480	24,4	2,720	0,0269	0,901	33,5
7,67	0,0252	0,641	25,4	2,826	0,0279	0,925	33,1
SO ⁴ K ² ; M = 174,27				4,080	0,0403	1,296	32,1
1,360	0,00780	0° 282	36,1	4,233	0,0419	1,340	32,0
2,040	0,0117	0,421	36,0	5,64	0,0558	1,716	30,7
2,720	0,0156	0,556	35,6	6,80	0,0672	2,016	30,0
				7,05	0,0697	2,078	29,8
				9,52	0,0941	2,659	28,2
				9,88	0,0977	2,736	28,0
				10,88	0,1076	2,958	27,5

(¹) p' = g. de sel anhydre ajouté, pour 100 g. d'eau contenue dans l'eutectique pur.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

On peut obtenir très simplement l'eutectique formé de glace et de nitrate de potassium et déterminer avec précision sa température de fusion, — $2^{\circ}84$, en ajoutant un excès de nitrate de potassium à de l'eau refroidie vers 0° . Cette observation nous a conduit à étudier l'abaissement de la température de fusion de cet eutectique par addition de non-électrolytes et d'électrolytes.

Pour chaque substance ajoutée l'abaissement moléculaire varie avec la concentration (exprimée en grammes ou molécules g. de substance anhydre pour 100 g. d'eau contenus dans l'eutectique) d'une manière sensiblement linéaire, de sorte qu'il est toujours facile de déterminer, par extrapolation, l'abaissement moléculaire pour une concentration infiniment petite, nous disons : l'abaissement moléculaire à l'origine.

Les sels ayant un ion commun avec le nitrate de potassium, sel de fond de l'eutectique, donnent sensiblement le même abaissement moléculaire à l'origine que les non-électrolytes (constante de l'eutectique ou abaissement moléculaire simple) tandis que les autres sels donnent des valeurs 2, 3, 4 ou 5 fois plus grandes, suivant que leurs molécules renferment 2, 3, 4 ou 5 ions.

Ces résultats, courbes abaisséments moléculaires — concentrations sensiblement rectilignes et existence de rapports entiers de détermination facile, beaucoup plus simples que ceux fournis par la méthode cryoscopique, nous ont incité à poursuivre l'étude de l'abaissement des points de fusion de divers eutectiques formés de glace et d'un ou plusieurs sels.

La règle énoncée s'applique, sans modification, à l'eutectique glace-chlorure d'ammonium dont les deux ions sont dif-

férents de ceux du nitrate de potassium et qui fond beaucoup plus bas (— 15°44).

Le fait que l'abaissement moléculaire à l'origine est simple, pour les sels qui ont un ion commun avec le constituant salin de l'eutectique, peut s'interpréter, soit en admettant que la dissociation est empêchée par l'ion commun provenant du sel de fond (hypothèse de la dissociation partielle), soit en supposant que les sels ajoutés sont totalement dissociés et que l'ion commun n'agit pas sur l'abaissement (hypothèse de la dissociation totale). Pour choisir entre ces deux interprétations, nous avons travaillé avec les eutectiques glace — sulfate de potassium et glace — ferricyanure de potassium. Les résultats nous ont obligé à rejeter la première interprétation et à formuler la règle suivante :

Les non-électrolytes, ajoutés à un eutectique glace — sel, donnent le même abaissement moléculaire à l'origine (abaissement moléculaire simple).

Pour les électrolytes, l'abaissement moléculaire à l'origine est simple, double, triple... suivant que leur molécule renferme 1, 2, 3... ions autres que ceux contenus dans le sel de fond de l'eutectique.

Cette règle s'étend à l'eutectique ternaire glace — nitrate de potassium — sulfate de potassium dont les deux sels de fond ont un ion commun et à l'eutectique glace — nitrate de potassium — chlorure d'ammonium dont les sels de fond n'ont pas d'ion commun ; elle apparaît donc comme générale.

Nous avons appliqué la méthode à la vérification de quelques formules.

Dans la région des concentrations moyennes étudiées (abaisséments supérieurs à 0°2,) les sels acides : phosphates et arsénates monopotassiques, monosodiques et disodiques, bicarbonate de sodium, pyrophosphate trisodique, se comportent comme si l'hydrogène restait lié à l'ion complexe.

L'acide fluorhydrique répond à la formule simple FH et

non à la formule double F^2H^2 qui a été proposée; de même le fluorure neutre de potassium répond à la formule FK .

Pour l'acide borique, il n'est pas possible de choisir entre les deux formules BO^2H et BO^3H^3 , mais on doit rejeter la formule double $B^2O^4H^2$.

La formule de l'acide dithionique, $S^2O^6H^2$, est double de la plus simple possible; celle du dithionate de baryum est S^2O^6Ba , celle du dithionate de magnésium : S^2O^6Mg .

Les formules des persulfates ont été remises en doute récemment. L'étude des sels de sodium et d'ammonium montre que les formules doubles : $S^2O^8Na^2$ et $S^2O^8(NH^4)^2$, généralement adoptées, doivent être conservées.

L'hypophosphate neutre de potassium et l'hypophosphate acide de sodium répondent bien aux formules doubles $P^2O^6K^4$ et $(P^2O^6H^2)Na^2$ et non aux formules simples PO^3K^2 et PO^3HNa .

Le pyrosulfite de potassium $S^2O^5K^2$, en solution, se transforme immédiatement en bisulfite, même à basse température (Etude faite dans les eutectiques glace — NO^3K , $F = -2^{\circ}84$ et glace — $ClNH^4$, $F = -15^{\circ}44$).

L'hydrosulfite de sodium, mis en solution sous une atmosphère d'azote, répond à la formule $S^2O^4Na^2$. Il se transforme lentement. L'abaissement moléculaire à l'origine des solutions entièrement transformées s'accorde avec la réaction :



et non avec la réaction $S^2O^4Na^2 + H^2O \rightarrow (SO^3H)Na + (SO^2H)Na$ qui avait été proposée.

Quelques électrolytes, parmi tous ceux que nous avons étudiés, se comportent d'une manière anormale : leurs lignes abaisséments moléculaires — concentrations ne sont pas sensiblement rectilignes, mais fortement incurvées dans la région des concentrations moyennes. Nous avons expliqué ces anomalies par l'existence d'ions complexes se dissociant progressivement par dilution.

L'acide sulfurique et les bisulfates alcalins sont totalement dissociés en ions H^+ (ou M^+) et SO_4H^- , ces derniers se dissocient progressivement par dilution en $SO_4^{4=}$ et H^+ . On observe l'anomalie dans les eutectiques glace — nitrate de potassium et glace — chlorure d'ammonium ; elle disparaît en travaillant avec l'eutectique glace — sulfate de potassium, car la seconde dissociation est entravée par les ions $SO_4^{4=}$ provenant du sel de fond.

Les sulfates de magnésium, de manganèse, de cadmium se comportent anormalement dans l'eutectique glace — nitrate de potassium et normalement dans l'eutectique glace — sulfate de potassium. Ceci conduit à admettre une dissociation totale en M^{++} et $[(SO_4)^2M]^{4=}$ et une dissociation progressive des ions complexes en $SO_4^{4=}$ et M^{++} . Cette dernière dissociation se produit dans le premier eutectique ; elle est empêchée dans le second.

Les anomalies observées pour les halogénures de cadmium s'expliquent également par l'intervention d'ions complexes, mais il n'est pas possible de fixer leurs formules.

L'étude cryoscopique de la neutralisation de l'acide fluorhydrique par la potasse, met en évidence la formation en solution, du fluorure acide, par réaction limitée entre l'acide et le fluorure neutre. L'étude du fluorure acide de potassium, faite dans l'eutectique glace — nitrate de potassium, montre qu'il y a anomalie ; le sel est totalement ionisé en K^+ et F^2H^- qui par dilution se dissocie progressivement en FH et F^- .

Pour tous les eutectiques utilisés dans notre travail, le ou les sels de fond sont anhydres. Nous avons montré, par l'exemple de l'eutectique : glace — sel de Glauber, que la règle relative aux abaissements moléculaires limites est encore valable quand le sel de fond est hydraté.

Au contraire, la méthode est en défaut, lorsqu'il y a formation de cristaux mixtes entre le sel de fond et le sel ajouté.

En ajoutant progressivement un sel à un eutectique glace — sel, jusqu'à apparition d'une nouvelle phase solide, on atteint, soit des points de transition, soit des points d'eutexie. On a déterminé ainsi, sans analyse chimique, les compositions d'un certain nombre d'eutectiques, de ceux du système quaternaire $\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4 - \text{NO}^3 - \text{K} - \text{Na}$ en particulier.

De la comparaison des études récentes de E. Darmois et de ses collaborateurs et de notre travail, il résulte que les abaissements des points de transition, des points indifférents et des points d'eutexie sont régis par des lois analogues.

La méthode de l'abaissement des points d'eutexie est, du point de vue pratique, de beaucoup la plus simple; nous pensons avoir montré qu'elle peut rendre des services en Chimie.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Loi d'action de masse pour les équilibres
entre métaux et sels fondus.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 Novembre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



